This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received March, 1891
Accessions No. 43141 Shelf No.
CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received March, 1891
Accessions No. 43141 Shelf No.
CHEMISTRY
LIBRARY

N 23101

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXI. JAHRGANG (IV. FOLGE. II. JAHRGANG) BAND II.

JULI BIS DEZEMBER 1890.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. HEFELMANN IN LEIPZIG. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN MILTENBERG A/M. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1890.

CHEMISTRY
LIBRARY

43141

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Theorie d. Zustandsänderungen 865.

Gase.

Osmotischer Druck 683.

Flüssigkeiten.

Ausdehnung nicht flüchtiger Öle 33. Schaum 289. Tropfbarflüssige Krystalle 370.

Wärme.

Verdampfungswärme d. verflüssigten Gase 684. Verflüssigung bei der kritischen Temperatur 684. Zusammenhang zwischen empirischen u. theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe 684. Best. d. Ausdehnung v. Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen 865.

Elektrizität.

Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände 572.
Einw. chem. u. elektrischer Prozesse auf d. Dampfstrahl u. d. Dissociation d. Gase 290.
Elektrizitätsleitung fester u. geschmolzener Salze 1. Elektromotorische Kraft von Metallsalzen 1. Elektrische und chem. Eigenschaften des $SnCl_4$ 33. Leitungsvermögen v. Kadmiumsalzen 195. Elektrische Leitungsfähigkeit gemischter Lagg. neutraler Salze 291. Elektrisierung d. Gase bei chemischen oder galvanischen Reaktionen 370. Sekundäre Batterien 417. Elektrische Leitfähigkeit wss. Lagg. v. Bors. in Ggw. mehrwertiger Alkohole 684. Einfl. d. Bors. auf d. elektrische Leitfähigkeit wss. Lagg. v. Weins. 685. Elektrischer Widerstand d. Metalle 685. Leitvermögen von Niederschlagsmembranen 865.
Neue Unterss. über d. Effluvium 291.
Gülcher's Thermosäule 685.

Licht.

Molekularrefraktion d. Nitrate 573. Die beim Mischen von 2 Fll. stattfindende Volumänderung 685.
Absorption d. ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen d. Fettreihe 1. Dispersion organischer Verbb. 34. 417. 418. Sichtbares und ultraviolettes Emissionsspektrum schwachleuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe und Oxyhydrogenflamme 192°. Violette Kochsalzflamme 291. Farbenzerstreuung organ. Verbb. 291. Dispersion organ. Verbb. 587. Optische Notizen 777.

Apparate.

Zuschmelzen v. Glasröhren unter Druck 129. Selbstregulierender Gasentwickelungsapp. 130. Konzentration der Sonnenstrahlen f. chem. Reaktionen 130. Trockenschrank für konstanste Temperatur 130. Verbesserung an Reagensflaschen 130. Aus d. Laboratoriumspraxis 131. Einw. d. elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper 131. 194. Dampfdichtebest. 134. Neue Laboratoriumsapp. 193. Konstantes Luftbad 193. Vorlesungsvers. zur Demonstration d. Valenz 195. Galvanische Elemente 225. Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis 225. Trockenapp. zur Fettbest. in Futtermitteln 225. App. zum Reagieren in der Kälte u. unter Luftabschluſs 225. Einer neuer Schiefsofen

226. App. zum Austrocknen v. Substanzen 227. Ventil für Waschflaschen 369. App. zur konstanten Entwickelung v. Schwefelwasserstoff 369. Ebullioskop von Raoult 370. Luftthermometer 481. Verschluſs für geschweiſste Einschmelzröhren zum Laboratoriumsgebrauche 482. Prüfung u. Berichtigung der Saccharometerskala 569. Extraktionsapp. 569. Ansteigen d. Eispunktes bei Quecksilberthermometern 570. Trockenschrank 572. Entwickelung reiner Gase 572. Anwendbarkeit d. Lunge'schen Gasvolumeters zur Tensionsbest. 681. Erhaltung konstanter, über d. Siedepunkt d. W.'s liegender Temperaturen 683. Flasche zum Aufbewahren v. Schwefelwasserstoffw. 729. Vorlesungsapp. für Wasserstoff u. Kohlens. 729. Manometrische Best. v. Gas- u. Dampfdichten 730. Neue Form d. Bunsenbrenners 730. App. zur DD.-Best. 897. Eine verbesserte Gasheizschlange 897. Azotometer 897. Metallene Einschluſsröhren 898. Ventilspritzflasche 900. App. zur Gasanalyse 985. Saugteller aus Holzwolle 985. Filtrieren mit Papierbrei 986. App. zur Sauerstoffentwickelung nach Kassner 986.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Gesetze der Molekularvolume und Siedepunkte 2. Affinitätsgröſsen einiger organischer Säuren 2. Amalgame 3. Dampfspannung essigsaurer Lsgg. 3. Chem. Schwingungshypothese u. einige thermochemische Daten 34. Leitfähigkeit der Verbb. des NH_3 u. Anilins mit d. Oxybenzoëss. 34. Chem. Schwingungshypothese u. einige thermochemische Daten d. Natriums 34. Die chem. Energie 34. Struktur krystallinischer Fll. 34. Theorie des osmotischen Druckes 35. Natur d. Lsgg.; Gefrierp. der Schwefels. 35. Gesetz der bei d. Bildg. wss. Salzlsgg. stattfindenden Kontraktion 35. 292. Thermopotential v. Salzlsgg. 38. Gesetz d. Kontraktion wss. Lsgg. 38. Siedetemperaturkurven 39. 573. Stereochemie isomerer Stickstoffverbb. 196. Isomerie 196. Bemerkungen über Valenz, Basizität, Komplexsäuren u. chem. Bezeichnung 196. Druck im Innern d. Fll. 197. Best. d. Molekulargewichts beim kritischen Punkte 197. Einschränkung des Raoult'schen Gesetzes 198. Gleichgewichtsbedingungen d. gesättigten C-Verbb. 198. Allgemeines Gesetz d. Kontraktion bei d. Bildg. v. Lsgg. 292. Beziehungen zwischen Verbrennungswärme u. Konst. organ. Verbb. 292. Zers. d. Wasserdampfes 293. Affinitätskoeffizienten d. aliphatischen Alkyljodide u. Bromide 293. Toter Raum bei chem. Reaktionen 293. Einfl. v. Glasoberflächen auf d. Reaktionsgeschwindigkeit 293. Dampfspannungen d. Lsgg. 293. Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide u. der organ. Amine 293. 573. Theorie d. Lsgg. 294. Stereochemie d. Stickstoffs 371. Chemisch gebundenes Wasser 371. Die Berthollet'schen Gesetze 371. Beteiligung fester Körper an d. chem. Gleichgewicht 372. DD.-Best. 373. Neues Prinzip d. Molekulargewichtsbest. 373. Einfl. d. Raumerfüllung auf d. chem. Prozeſs 483. Ein osmotischer Versuch 484. Verss. über DD. 537. Konst. der Lsgg. 573. Molekulargewichtsbest. mittels Phenol 574. Die wss. Lsgg. v. Doppelsalzen 686. Absorption v. Wasserstoff u. Sauerstoff in W. u. Alkohol 777. Begrenzte Reaktionen 778. Kryohydrate d. Salzgemische 779. Neue periodische Eigenschaft d. Elemente 779. Elektrische Leitungsfähigkeit v. Salzlsgg. 780. Löslichkeit von dissociierten Körpern 866. Affinitätsgröſsen organischer Säuren 937. Molekulargröſse v. Schwefel, Phosphor u. Jod in Lsgg. 938. Best. der Oberflächenspannung d. Halogene 938. Die isotonischen Koeffizienten und die roten Blutkörperchen 938. Änderung d. Dichte mit d. Konzentration wss. Salzlsgg. 939. Dampfspannung d. Schwefels. 939.

Thermochemie.

Tierische Wärme u. Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Harnstoffes 4. Reduktion d. alkalischen Sulfate durch H u. C 88. 867. Zur Abwehr 39. Kalorimetrische Unters. über die isomeren Säuren 199. Verbrennungswärme einiger schwefelhaltiger Verbb. 294. Zuckerstoffe 295. 867. Thermische Unterss. über d. Metallderivv. d. Glykols 374. Relative Beständigkeit d. Salze 418. 867. Bildungswärme einiger Amide 420. Lithiummalonat 421. Silbermalonat 421. Beziehungen d. Wärmewerte d. festen zweibasischen Säuren zu denen d. gasigen Kohlen-

wasserstoffe 537. Gleichgewicht und gegenseitige Verdrängung der flüchtigen Alkalien 539. 867. Fette und einige Fettsäuren 780. Bildungswärme und Reaktionen des Hydroxylamins 867. Verbrennungswärme organischer Verbb. 939.

Vorlesungsversuche.

Ein Vorlesungsversuch 987.

III. Anorganische Chemie.

Metalloide.

Sauerstoff.

Dichte des N u. O 421. Darst. v. Sauerstoff 539. Atomgewicht d. O 732.
Phosphoreszenz durch Ozonwasser 199. Phosphoreszenz durch Berührung gewisser Fll. mit Ozon 329.

Schwefel.

Molekulargewicht u. Brechungsvermögen des SCl_2 81. Sulfite 200. Tabelle über d. spez. Gew. d. konz. H_2SO_4 200. Ersetzbarkeit d. Natriums im Phenylsulfonessigäther durch Alkyle 201. Thioschwefelsaure Salze 201. Oxydation v. Schwefelmetallen 374. Tetra- u. pentathionsaures Kalium 374. Schwefel u. Selen 375. Quecksilbersulfate 376. Hyposulfite 540. Ein Doppelsalz d. Unterschwefels. 617. Rotfärbung d. Schwefels. 641. Krystallform einiger unterschwefligsauren Salze 686. Rhombischer Schwefel 687. Käufliche Alkalisulfite 733.

Selen.

Dissociationen d. Selenchlorids 81. Selenchloride 81. Dissociationen d. Selentetrachlorids 421. Einige Beobachtungen über d. Selen 1036.

Chlor.

Einw. v. Chlor auf W. im Licht 329. Einw. v. J u. W. auf $KClO_3$ 540. Eigenschaften d. flüssigen Chlors 809.

Jod.

Jods. u. deren Salze 733. Affinität d. Jods im gelösten Zustand 988.

Fluor.

Äquivalent d. Fluors 900.

Stickstoff.

Bildg. v. Salpetrigs. u. Ammoniak aus freiem Stickstoff 82. Salpetrigsäureanhydrid u. Stickstoffdioxyd 82. Darst. d. alkalischen Nitrite 329. 422. Darst. d. Stickstoffhydrins HN 422. Stickstoff 114. Bildg. v NH_3 beim Verbrennen v. Mg in Luft 540.

Phosphor.

Unterss. über d. selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff 4. Phosphortrioxyd 82. Verb. d. PF_5 mit Untersalpeters. 82. Fabrikation d. Phosphors 201. Li-, Be-, Pb- u. U-Phosphate 206. Einw. v. Licht auf Phosphor 329. Phosphoroxyfluorid 617. Isomerie d. Metaphosphate 641. Darst. v. Phosphorwasserstoff 642.

Arsen.

Verbb. d. NH_3 u. PH_3 mit d. Haloiden des As 82. Einw. alkalischer Arseniate auf metallische Sesquioxyde 329. Krystallographische Beobachtungen an Arsenmolybdänss. u. ihren Salzen 541.

Antimon.

Sulfate d. Antimons 82.

Kohlenstoff.

Darst. u. Eigensch. d. CF_4 82. Synthese d. Kohlenstofffluoride 83. Diamant 330. Explosion von H_2S u. v. CS_2-Dampf mit O u. Luft 330. Durchlässigkeit d. Kautschuks für Kohlens. 617. Diffusionsverm. d. Kohlens. in Bezug auf Kautschuk 617. Darst. reiner Tierkohle 811.

Wasserstoff.

Bedingungen, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd aus Äther gebildet wird 84. Verunreinigung v. H 734. Wasserstoffgas 988.

Metalle.

Allgemeines.

Einw. v. Schwefeldioxyd auf Metalle 330. Molekulargewichte u. Metalle in Lsgg. 330. Teilung des H_2S zwischen d. Metallen zweier Salze 422. Feurige Bildg. v. Silikaten und analogen Salzen 542. Krystallographische Notizen 542.

Natrium.

Krystallisation d. Ätznatrons aus Isobutyl-

alkohol 376. Neue Darstellungsweise v. Natriumdicarbonat u. Schwefelnatrium 988.

Ammonium.

Katalytische Spaltung d. salpetrigsauren Ammoniaks 900. Pyroschwefligsaures Ammonium 940.

Thallium.

Verh. d. Kaliumthalliumsulfids gg. Wasserstoff 687.

Barium.

Unterschwefelsaures Barium-Chlorbarium 900.

Magnesium.

Zers. v. $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ durch Hitze 201. Reduktion von Sauerstoffverbb. durch Magnesium 643.

Aluminium.

Krystallisation v. Al_2O_3 in HCl-Dämpfen 5. 900. Elektrolyse des NH_4F im geschmolzenen Zustand 84. Natronalaun 84. Der künstl. Kryolith 202. Einw. d. Schwefels. auf Aluminium 202. Neutrales Aluminiumsulfat 422. Künstl. Ultramarin 687.

Beryllium.

Beryllsilikate 330. Eigenschaften einiger Be- u. Al-Salze 542. Beryllium 734. 989.

Cer und seltene Metalle.

Gadolinerde 687. Aquivalent d. Gadolinerde 735. Äquivalent d. Terbinerden 811.

Chrom.

Isomere Zustände des Cr_2Br_3 5. 84. Neue Doppelchromate 6. Chromojodate 331. Krystallform d. Ammoniumchromats 688. Darst. v. Chrom 940.

Eisen.

Krystallisiertes Eisenoxychloridhydrat 6. Carburierung d. Eisens durch d. Diamant 504°. Reaktion zwischen Ferrisalzen u. löslichen Rhodaniten 989.

Zink.

Einw. v. Zn auf verdünnte Schwefels. 645.

Mangan.

Manganige Säure 85. 331.
Lötrohrprobe für Hg 331.

Kobalt.

Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 543. Mercurikobaltammoniumsalze 735.

Nickel.

Eine flüssige u. flüchtige Nickelverb. 331. Einw. v. CO auf Ni 544.

Uran.

Natriumuranat 688.
Einw. v. alkalischem Hydroxylamin auf Nitrosophenole 784.

Gold.

Wasserfreies Goldchloridkalium 331. Goldsulfid Au_2S_3 940.

Platin.

Neues Isomeres d. grünen Magnus'schen Salzes 645. Platinsulfocarbid 688.

Palladium etc.

Doppelchloride u. Atomgewicht des Ir 85. Verbb. d. P-Ir-Chloride mit Arsenchlorür 204. Iridiumphosphorbromide 331. Rhodiumdoppelnitrite 332. Doppelsalze d. Rhodiums 736.

Blei.

Doppelsalz v. Chlormagnesium u. Chlorblei 618. Krystalle d. Mennige u. d. Bleisuperoxyds 688.

Silber.

Silbersubfluorid 332. Allotropischer Zustand d. Silbers 941.

Quecksilber.

Wechselwrkg. d. Mercuro- u. alkalischen Haloidsalze 202. Ammoniakalische Quecksilberverbb. 618. Arseniate u. Phosphate d. Quecksilbers 736. Einw. v. AsH_3 auf $HgCl_2$ 900. Verbb. d. Quecksilbercyanids mit d. Lithiumsalzen 900. Einw. v. P auf HgJ_2 901.

Kupfer.

Kupferoxychloride 86. Darst. v. krystallinischem Cu 332. Darst. krystallisierter, basischer Cu-Nitrate u. metallischer Subnitrate 333. Angebliche Oxysulfurete d. Kupfers 376. Einw. d. Wärme auf Kaliumkupferchlorid 901.

Wismut.

Wismutkaliumjodide 86.

Kadmium.

Krystallform d. Kadmiumoxalatonitrats 688. Kadmium 737. Atomgewicht d. Cd 989.

Wolfram.

Komplexe Säuren 87. 89. 736. Phosphorvanadins. u. ihre Salze 89. Doppelsalze d. Wolfram- u. Vanadins. 902.

Titan.

Einw. v. Titanchlorid auf Metalle 333. Doppelphosphate des Ti, Sn u. Cu 423. Einw. v. NH_3 auf normales Ammoniumfluotitanat 544.

Vanad.

Neue F-Verbb. d. V 737. Vanadinsulfosalze 738. Arsenvanadinss. u. ihre Salze 738.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Schmelzpunkte organischer Verbb. 423. Reduktion von Sauerstoffverbb. durch Natrium 942.

Krystallographisch-chemische Unterss. 40. 378. Ätzerscheinungen des Strychninsulfates 41. Chemisch-krystallographische Unterss. 379. Krystallographische Unters. einiger Derivv. d. Terephtals. 423. Krystallographische Unterss. v. Terpenderivv. 489. 811. Krystallographische Notizen 544. Krystallform d. Monolaktons d. symmetrischen Dimethyldioxyglutars. 811.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Geschwindigkeit d. Halogenierung d. Kohlenwasserstoffe d. Fettreihe 942.

Tetrabromdiallyle 228. Dimethylacetylen und dessen Tetrabromid 426. Kondensation v. Acetylen durch d. Effluvium 782.

Geometrische Isomerien d. Hexamethylenderivv. 90. β-Dipropylen 295. Geometrische Isomerie d. Bromderivv. d. Pseudobutylens 426. Derivv. d. Hexadecylenbromids $C_{16}H_{32}Br_2$ 427.

Stereochemie d. Äthanderivv. 333. Neue Gashydrate 505.

Alkohole.

Dehydratation einatomiger Alkohole 41. Die vermeintlichen Alkoholhydrate 574. Tertiärbutylcarbinol 646.

Aldehyd- und Ketonalkohole.

Tetramethylenglykol 135. Jodometrische Best. d. Nitrate u. Chlorate 530.

Elektrisches Leitvermögen d. wss. Lsgg. v. Bors. bei Ggw. v. Mannit 90. Verh. d. Mannits z. Bors. 90. 380.

Elektrische Leitfähigkeit wss. Borsäurelsgg. bei Ggw. v. Dulcit 545.

Säuren.

Einw. v. PCl_5 auf organische Säuren u. W. 811.

Einw. v. Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren 91. 545.

Bildg. v. Glykokoll aus Monochloressigs. 646.

β-Brompropionaldehyd u. β-Brompropions. 740.

Salze d. Trichlorbutters. 990.

Trimethylessigs. 91.

Eine neue Fetts. 505. Oxydation d. Cerotins. 505. 740. Darstellung d. Creotins. 812.

Acetyltrimethylencarbons. 740. Sulfonderivv. d. Crotonss. 902. β-Chlorcrotonss. 903.

Einw. v. Brom auf d. Angelicas. u. Maleïns. 741.

Darst. v. Chlor u. Ätznatron 861.

Leinöls. 42. Addition v. Chlor u. v. Halogenwasserstoffss. an Öl- u. Elaïdins. 742. Reaktionen d. Öls., welche eine Umwandlung ders. in feste Fettss. ermöglichen 867.

Das mit d. Glykolid isomere Anhydrid d. Diglykols. 990.

Zersetzungsprodd. d. Natriumsalze d. gechlorten Milchss. 91.

Symmetrische Trimethylentricarbonss. 646.

Strukturbest. aliphatischer Säuren 136.

Leitvermögen d. substituierten Bernsteinss. u. Glutarss. 334. Benzylmethyl- u. Benzyldimethylbernsteinss. 334. Einw. v. α-Promisobuttersäureester auf Propyl- u. Isopropylmalonsäureester 334.

Trimethylbernsteins. u. Dimethylglutars. 92. Symmetrische Diäthyl- u. Äthylmethylbernsteinss. 48. Einw. alkoholischer Kalilauge auf Bromisobernsteins. 44.

Gebromte Brenzweinss. 229.

Dekamethylendicarbons. 427.

Dioxymaleïns. 44. Übergang d. Maleïns. in Fumars. 575.

Citraconanil u. Pyranilpyroïnlakton 136. Citracon- u. Mesacons. 228.

Kondensation v. Ketonss. mit zweibasischen Säuren 44. Glyoxylpropions. u. einige Abkömmlinge ders. 991.

Mesitenlakton u. Isodehydracets. 942.

Einw. d. Äpfels. auf Na- u. K-Wolframat 229.

Elektrolyse d. Weins. 45.

Prodd. d. Destillation v. citronensauren Salzen 230.
Oxyglykons. 428.
Ein Fehling'sche Lsg. reduzierendes Oxydationsprod. d. Glykons. 742.
Schleimsäure 904.
Brenzschleim- u. Dehydroschleims. 743.
Reduktion d. Glykurons. durch Natriumamalgam 994.

Äther.

Ätherhydrate 528. Einw. v. Isopropyljodid auf wss. Ammoniak 782.
Ätherexplosionen 230. Verh. d. Äthers gg. Schwefels. 782.
Salpetersäurebutyläther 92. $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpentan 546.
Einw. v. Cyankalium auf α-haloidsubstituierte Fettsäureäther 45. Chlorsubstitutionsprodd d. Chlorameisensäureäthylesters 231. Verseifung v. Fettsäureäthern 380. Bildg. v. Estern u. Anhydriden mittels Chlorkohlensäureäthyläther 812. Natriumacetessigester u. Natriumäthylacetessigester 943.
Verh. d. alkylsubstituierten Acetessigester gg. wss. Ammoniak 92. Einw. v. Alkoholen auf d. Acetessigester 93. Eintritt d. Halogene in d. Molekül d. Acetessigäthers 429. Cyanbernsteinsäure- u. Cyantricarballylsäuremethyläther 506. Allylcyanbernsteinsäureäther 506. Schwefelhaltige Derivv. d. Acetessigesters, Methyl- u. Äthylacetessigesters 943. γ-Cyanacetessigäther u. d. entsprechenden Chlorimidäther 995. Einw. v. Ammoniak u. Aminbasen auf Acetbernsteinsäureester 996.
Umlagerungen in d. Allylreihe 296. α-Dibromhydrin 296. Chemie d. Fette 506. Das Ranzigwerden d. Fette 507. 575. 813. Türkischrotöl 689.
Hexachlorhydrine d. Mannits 335.
Hydrogenierung d. Sorbins u. Oxydation d. Sorbits 336.

Aldehyde.

Parapropion- u. Metapropionaldehyde 46. Einw. d. H_2S auf Aldehyde 297. Myristinaldehyd 429. Formaldehyd 814. Vom Isobutyraldehyd derivierender zweiwertiger Alkohole 867.
Einw. v. Blausäure auf ungesättigte Aldehyde 868.

Ketone.

Cyanaceton 16. 297. Einw. v. Na auf Aceton 46. 869. Oxydation d. s-Methyläthyläthylenglykols 381.
Einw. d. Aldehyde auf Acetylaceton 7. Suberon 232. Derivv. d. Acetylacetons 507. Unters. d. Acetonöles vom Siedepunkte 75—135°. Essigäther d. Diacetylcarbinols 743.
Derivv. d. Furoïns u. Furils 381. Isophoron 382.

Acetoxime.

Schwefelverbindungen.

Butylmercaptan 232. 430. Katalytische Reduktion d. Sulfogruppe 944.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Alkylderivv. d. Hydroxylamins 7. Dimethyläthylendiamin 46. Einw. v. Wärme auf d. Chloride u. Hydroxyde quaternärer Ammoniumverbb. 546. Diisobutylaminäthyloxalat 619. Darst. d. Isobutylamin im Grofsen 869. Amylamin 944. Progressive Bildg. d. Isopropylamine 997.
Isopropylnitramin 136. Amin- u. Anilss. d. Fumars. u. d. Maleïns. 945.
Diacetamid 383. Neue Synthese d. Asparagins 547. Molekulargröfse d. Glycins u. d. Glycinanhydrids 905.
Gleichheit v. Reilsert's Pyranylpyroïnlakton u. Citraconanil 869. Darst. v. Glykokoll 869. Einw. d. salpetrigen Säure auf N-haltige Körper 946.
Chloralimid 94.
Entstehung v. Cyanalkinen 336. Synthese d. Nitrile u. β-Ketonäther 870.

Tri-. Tetra-, Penthamethylen.

Diäthylphosphorige Säure 94. 292. Tetramethylendicarbonss. 232. Trimethylphenylmethan 383. Triphenylaminderivv. 744. Ersetzbarkeit d. Wasserstoffatome im Methylen 997.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

Derivv. d. Furfuracryls. 46. Bildg., Nachw. u. Verwendung v. Furfurol 187. Fucusol 204. Einw. v. Methyljodid auf Furfurylamin 744. Diphenylfurfuran 871. Furfurol gebender Bestandteil d. Weizen- u. Roggenkleie 905. Furfuran-, Thiophen- u. Pyrrolsynthesen 947. 998.
Dehydracets. 47. Kondensationsprodd. d. α-Acetylpyrrols mit Benzyl 49. Neue Bildungsweise v. Pyrrolderivv. 50. Derivv. d. 1-Phenylpyrazols 49. 548. Dimethylpyrrolidin u. Diamidohexan 95. Einw. d. Acetons auf d. Pyrrol 95. Verh. d. Pyrrole gg. Hydroxylamin 297. Einw. d. Oxaldiäthylesters auf das Pyrrylmethylketon 298. 384. 548. Neue Derivv. d. β-Pyrazols 337. Synthese d. Pyrazols 548. Stabilität d. Pyrrolkerns in d. Derivv. 548. Überführung d. Pyrrols in seine Homologen 689. Synthese d. c-Äthylpyrrols 949.

Darst. v. Thiophen 8. Phenyldithienyl 299. Biophen 949.

Kohlehydrate.

Kohlehydrate 338.
Verzuckerung v. Stärke 95. Einw. v. Kaliumpermanganat auf Stärke 690. Stärke 906.
Isomere Inosite 95. 871. Melitriose u. Melibiose 96. Neues krystallisierbares Kohlehydrat 137. Honigarten 233. Umwandlung d. Glykose in Sorbit 299. Raffinose, Melitose od. Melitriose 339. Honig 339. Synthesen in der Zuckergruppe 430. Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus d. Mannose 430. Fucose 646. Optische Isomeren d. Traubenzuckers, d. Glykons. u. d. Zuckers. 647. Einige Säuren d. Zuckergruppe 648. Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Rhamnose 907. Inversion d. Saccharose durch Salzs. 908. Die zuckerartigen Substanzen in d. Pilzen 908. Saccharin 910.
Kohlehydrate d. Pfirsichgummis 233. 649. Sulfitlauge 871.
Dextran 1000.
Parapectins. 1000.
Schleimzellen d. Salepknollen 815.
Callose 577. Zus. d. pflanzlichen Zellmembranen 649.

Cyanderivate.

Melamine 138. Nitroprusside 300. Synthesen mittels Cyanessigäther 339. Reaktionen d. Ferricyankaliums 783. Darst. v. Cyanverbb. aus Ferrocyanverbb. 815. Oxydation d. Cyankaliums durch Permanganat 910.
Äthylendithiocyanat 50.
Derivv. d. Cyanamids 340. Synthesen d. Ammelins u. d. Cyanursäure 341.
Synthesen mit Natriumurethan 650. Methylguanicil u. Trimethylguanicil 950.

Kohlensäurederivate.

Dialkylierte Cyanthioharnstoffe 138. Derivv. d. Diäthylsulfoharnstoffs 430. Diazouracilcarbons. 507. Kondensation v. Harnstoff u. Acetessigester 509. Umwandlung v. Thioharnstoff in Harnstoff 577. Bildung v. Harnstoff aus Eiweifs 911.
Bildungswärme d. Harns. 96.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Einw. v. Salpetrigsäureanhydrid auf organische Verbb. 8. Vorschläge für einheitliche Schreibweise v. Ringen 97. Veränderung aromatischer Körper durch Licht u. Luft 300. Stereochemisch-isomere Stickstoffverbb. 650. Stereochemie d. Stickstoffs 651. Asymmetrisches Stickstoffatom 651. Kondensationsprodd. aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen 651. Ersatz v. Halogen durch die Amidgruppe 871.

Kohlenwasserstoffe.

Tautomere Verbb. 233. 342. Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe 816.
Tetrabromdinitrobenzol 51. Verbb. aus Bromnitrobenzolen 52. Das zweite Monobrombenzol 99. Konfiguration d. Benzol- u. Hexamethylenmoleküls 340. Konst. d. Benzols 509. o-Dibrombenzol u. Derivv. 911.
Benzol- u. Äthylsulfins. 912.
p-Nitro-o-toluolsulfons. 52.
Chlorierungsprodd. d. Metaxylols 52. Dibrom- u. Dichlorxylole 431. Ortsbest. d. Dichlormetaxylols 485. Metaxyloldisulfos. 871. Konst. einer Jodmetaxylolsulfons. 872.
Künstl. Moschus 431. Propylxylole 432. Laurole 432.
Erkennung d. Diresorcins 872. Diisopropylbenzole 950.

Phenole.

Verh. d. Phenole u. Oxyss. gg die Hydrosulfide d. Alkalien 872.
Triphenylbenzol 745.
Tetrachlorphenol 300. Chlorderivv. d. Phenols u. Anisols 342. Konst. d. Carbonyl-o-Amidophenols 578. Einw. v. Methylchloroform auf Phenol in Ggw. v. KOH u. NaOH 620. Einw. v. Pikrylchlorid auf Natriumacetessigsäureester 745. Carbonyl-o-amidophenol u. Thiocarb-o-amidophenol 873. Derivv. aus d. Reihen d. Carbonyl-o-amidophenols u. d. Thiocarb-o-amidophenols 874.
Konst. v. Thymol- u. Carvacrolderivv. 549. Reduktionsprodd. jodierter Phenole 652.

Chinone.

Hexachlor-α-diketo-R-hexen 139. Konst. d. Eurhodine, Induline u. verwandter Farbstoffe 385. Konst. d. Benzochinons 550. Konst. d. Rhodisons. 1001.
Konst. d. Thymochinon- u. Carvacrolderivv. 58. Oxythymochinon 99. 550. Konst. d. Thymochinon- u. β-Oxythymochinonderivv. 620.
Einw. v. Thionylchlorid auf Phenol 510.
Darst. v. Guajacolcarbons. 32*. Brenzkatechin 140. Einw. v. Chlor auf Brenzkatechin u. o-Amidophenol. IV. 432. Einige Substitutionsprodd. d. Guajakols 816.
Einw. v. Chloral auf Resorcin 205. Bindungswechsel bei Phenolen 622. 875.
Kondensation v. Dichloräther mit d. Kresolen 99. Nitro-m-kresole 1001.

Methylierte Phloroglucine 54. Einw. v. Brom auf Phloroglucin 140. Einw. v. p-Toluidin u. Anilin auf Phloroglucin 510. Tetramethylphloroglucin 579.
Konst. d. Apiols 433. 550. Analogie d. Apiols mit Safrol u. Eugenol 746.

Alkohole.

Stoff aus d. Mutterkorn, Ergosterin 141. Campbenglykol 886.

Äther.

Abkömmlinge d. Salols 434.
Homofluoresceïn 54. Darst. v. Nitroderivv. d. Phenolphtaleïns 616*.

Aldehyde.

Prod. d. Kondensation v. Cyanessigäther u. Benzaldehyd 434. Dihydrobenzaldehyd 690. Kondensationsprodd. d. p-Nitrobenzylcyanids 951. Gechlorte Abkömmlinge d. Benzaldehyds 1002.

Säuren.

Einw. v. Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid 486. Neue Bildungsweise d. Benzoylanhydrids 951.
Phenyläpfelss. 236.
Reinigung d. künstl. Salicyls. 237. Trennung d. isomeren Dithiosalicylss. 616*.
Chem. Analyse auf gewogenem Filter 1004.
Galluss., Tannin und Eichengerbsäure 387. 692.
Einw. v. Phenylhydrazin auf Gerbextrakte 691.
Reduktionsprodd. d. Phtals. 435. m-Xylalphtalid 1005.
Konst. d. Benzols; 4. Abhandlung 237. Diphenylbernsteinss. 785.
Ketonss. 100. β- u. δ-Benzallävulins. 206.

Ketone.

Oxydation v. Ketonen vermittels Kaliumpermanganates in alkalischer Lsg. 579. Ketosulfide u. Ketosulfidss. 1006.

Schwefelderivate.

Spaltbarkeit d. Sulfone 100. Oxydation d. Trithioameisensäureesters 101. Di-p-Tolylsulfoxyd 300.
Synthese aromatischer Selenverbb. 9. Piasthiole u. Piaselenole II. 101. Thioderivv. einiger aromatischer Amine 652. Darst. aromatischer Sulfide 652. Einw. d. Schwefels auf organ. Verbb. 653.

Metallorganische.

Aromatische Quecksilberverbb. 439.

Amine, Amide, Imide etc.

Phenyl- u. p-Tolyl-o-benzylendiamin 439. Derivv. d. o-Amidobenzylalkohols. 439. Einw. v. Thionylchlorid auf sekundäre aromatische Amine 876. Einw. d. Säurechloride auf d. Säurederivv. d. Amine 875. o-Oxybenzylamin 876. Einw. v. Phosphorchlorür auf tertiäre aromatische Amine 1006.
Einw. v. Aminen auf Diketopentamethylene 55. Ersatz d. Amidogruppe durch d. Sulfonsäuregruppe 55. Spaltung der Pentamethylenringes 141. Diacyl-o-diamine 300. Anilintrisulfos. 342. Dinitrodimethylamidodiphenylamin 693.
Einw. v. Chinonen auf o-Diamine u. o-Nitranilin 654. o-Anisamin u. Salicylamin 654. Oxydationsprodd. v. Orthodiaminen u. Orthoamidophenolen 654.
Tetraphenyltetracarbazon 387.
p-Amidotriphenylcarbinol 142. Schwefelhaltige Farbstoffe aus d. Gruppe d. Primulins 440. Cyanamine 440. Neue Synthese d. Indigos 787. 955. Einw. aromatischer Basen auf Meldola's Blau 876.
Amidine 693. Einw. sekundärer Aminbasen auf manche Imidoäther 693. Einw. v. Benzamidin auf aromatische Orthooxysäureäther 693. Imidäther d. Trimethylencyanids 694. Imidoäther 694. Imidoäther d. Milchsäure- u. d. Mandelsäurenitrils 695. Imidoäther aus Ortho- u. Paraoxäthylbenzonitril 695. Nitro- u. Chlorderivv. d. β-Methyl-δ-oxychinazolins 747.
Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe 143.
Chloranhydride d. Azoss. 239. Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonss. 301. Darst. v. substituierten Dihydrochinazolinen 616*. Dihydrochinazoline 753.
Darst. u. Eigenschaften einiger Oxazoline 655.
Neue Klasse v. Akridinen 552.
Acetylderivv. d. Methyl- u. Äthylphenylhydrazins. 32*. Hydrazon d. Orthonitrophenylglyoxyls. 143. Phenylsuccinazon 301. Derivv. d. Diphenylhydrazins u. Methylphenylhydrazins 388. Einw. v. Phenylhydrazin auf d. Anhydride d. Pyrocinchons. 487. Derivv. d. o-p-Dinitrophenylphenylhydrazins 488. Diamylphenylhydrazon 553. Xylylhydrazin 580. Thiophenylmethylpyrazolon 656. Stickstoffwasserstoffs. 810. 913. Isogallussäurephenylhydrazid 912. Einw. v. Phenylhydrazin auf Acetylurethan 951.
α-Toluylamid u. Derivv. 56. Alkylierung d. Säureamide II. 101. Einw. v. Kaliumhypobromit auf Succinphenylamid 143. Isomerie stickstoffhaltender organischer Substanzen 144. Quecksilberbenzamid 301. Dibenzamid 389. Benzolsulfon-o-amidobenzamid 513. Nor-

male u. gemischte Diazoamide 656. Bild. v. Säureestern u. Säureamiden 876. Reduktion v. aromatischen Amiden 914. Nitro- u. Amidoderivv. d. α-Tolylamids 953.

Alkylierung d. Formanilids 441.

Diazothiazole 56.

Einw. v. Chlorzink auf Methylacetanilid 301. Einw. v. Essigsäureanhydrid auf der Anilide, Toluide u. Naphtalide der Äpfels. 306. Anilide und Toluide der Weins. 307.

α-Anilidopropions. und α-Anilidonormalbutters. 302. Oxanils. 302. Abkömmlinge aromatischer Amine 748.

Verbindungen d. Phtalimids mit Phenolen 877.

o-Nitrodiphenylamin 302.

Benzoylderivv. d. Acetonitrils. 513. Reduktion einiger Nitrile 659. 660. Konst. d. sogenannten Carbizine 657. Umwandlung d. Nitrile in Imidoäther 696. Diphenyloxykyanidin 696. Einw. v. aromatischen Aminen u. Phenylhydrazin auf d. β-Ketonitrile 914.

Isomeres d. Benzaldoxims 308.

Darst. v. Azohydrazinen u. Polyazoverbb. 56. Azoxyphenoläther 145. Reduktionsstufen d. Nitrogruppe 239. Isomerie d. Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-Diacipiperazine 303. Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazine 303. Diphenylmonoaci- u. α-β-Diacipiperazin 304. Einw. v. Chloressigs. u. Oxals. auf Äthylen-o-diotyldiamin 305. Einw. v. Chloressigs. und Oxals. auf Äthylen-p-ditolyl- u. α-dinaphtyldiamin 305. Darst. v. Tetraci- und Triacipiperazinen 307. Darst. von Ringen 308. Derivv. d. Diphenylamins u. d. Phenazins 309. Umsetzung einer Diazoazogruppe mit einem Phenolrest 309. Zur Richtigstellung 310. Darst. trockener Diazoazlse 878. Chemische Notizen 916. Diazoverbb. der aromatischen Reihe 958. Trockene Zers. v. Diazoamidoverbb. 1008.

Induline 1009.

Cyanadditionsprodd. einiger Amidoxime 57. Isomerie d. Aldoxime V. 145. Stereochemische Isomerie asymmetrischer Monoxime 342. Stereochemisch-isomere Oxime des p-Tolylphenylketons 342. 749. Stereochemisch-isomere Oxime des Phenylthiënylketons u. d. Phenylglyoxyls. 343. Ein zweites Benzoïnoxim 343. Stereochemisch-isomere Derivv. d. Furfuraldoxims 343. Isomere Oxime unsymmetrischer Ketone 343. Isomere Oxime 441. Einw. schwefliger Säure auf Nitrosoverbb. 442. Oxime 660. Modifikationen d. Paranitrobenzylisobenzaldoxims 660.

Kohlensäurederivate.

Darst. v. Phenylcyanat 57. Colchicumgift 216. Senfölessigs. u. Thiohydantoïn 344. Tricyanide 442. o-Cyanbenzylchlorid 661. γ-Chlorbutyronitril 662. Verbb. mit d. Gruppe $C_2N_2O_2$ 878.

β-Dinaphtylharnstoffchlorid 101. Entschwefelung d. Triphenylguanylthioharnstoffs 146. Toluylenurethane u. Oxamethane 310. β-Dinaphtylharnstoffchlorid u. β-Tetranaphtylharnstoff 344.

Styrolgruppe.

Styrolverbb. d. Benzolkohlenwasserstoffe 1009.

Iso- u. Allozimmts. 668. Überführung d. Zimmts. in Isozimmts. 955.

Symmetrische Alkylisophtalss. 448. Bildg. v. Traubens. 448. Truxils. 749. Kresolzimmt- u. m-Kresolglykolss. 749.

Konst. der Cumenylpropions. 916. Umlagerungen d. Propyls in Isopropyl 917. Cumaron 955.

Diphenylgruppe.

Carbasoldisulfos. 345. Unters. über Verb. d. Benzidins 345. Tetramethylbenzidin u. Farbstoffe aus demselben 580.

Reduktionsprodd. d. 1. 2.-Diketone 380.

Isomerieverhältnisse in d. Stilbengruppe 345.

Benzil-o-carbons. 102.

Anhydride d. Diphenylbernsteinsäuren 147. Nitrophenylzimmts. u. Hydrophenylcarbostyril 553.

Oxime halogenierter Benzophenone 311. Isomere Dioxime der Cuminils 311. Konst. d. Benzopinacolins 878.

Molekulargewicht d. Dessaurine 102. Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoïn u. Benzylcyanid 345.

Desylacetophenon 241. 443.

Indigogruppe.

Bidioxymethylenindigo 102. Metaamido-βγ-dimethylinden 311. Synthese v. Indenderivv. 311. 312. Chlorhydrindone 312. Bromhydrindone 312. Im Benzol substituierte Methylhydrindone 312. Vers., α-substituierte m-Nitro- u. Amidozimmts. u. Hydrozimmts. in Indenderivv. überzuführen 312. Neue Synthese v. Indigo 750.

Acetylderivv. d. Indols 57. β-Indolcarbons. 389. Nitrosoindol 389. Methylierung d. Indols 390. Einw. v. Methyljodid auf Hydro-α-methylindol 554. Fluorindine 668. Methylierung d. Indole 696.

Terpene und Campher.

Oxydation v. Terpentinöl im Sonnenlichte

241. Terpentin 241. Destillation von Colophonium im Vakuum 242.
Terpene 514.
Darst. v. Terpinol 554.
Campherylmalonsäureester 102.
Einw. v. Äthyloxalat auf Campher 242. 444. Verbb. d. Camphers mit d. Phenolen u. deren Derivv. 846. Rotationsvermögen d. Camphers in Lsgg. verschiedener Öle 444. Ein neuer Monobromcampher 664. Einw. d. Ameisenäthers auf Campher 878.
Einw. v. Camphersäureanhydrid auf Benzol 444. Terpenyls. 880.

Naphtalingruppe.

Unterss. aus d. Reihe d. Naphtane oder Polymethylene 242. Struktur v. Kohlenstoffringen 243.
Isomere Dichloronaphtaline u. Trichloronaphtaline 104. Gleichkernige Trichloronaphtaline 104. Chloride d. Naphtalins u. seiner Derivv. 105. Isomere Umwandlung in d. Naphtalinreihe 106. Azofarbstoffe aus α-Naphtylamin, Dimethylanilin u. α-Oxynaphtoës. 244. Einw. v. Chlormethyl auf Naphtalin 244. Sulfurierung v. Anilin u. Naphtylamin 245. Konst. d. Naphtalins 346. Dinaphtylsulfide u. Dinaphtylsulfine 444. Konst. d. Naphtalins 555. Naphtalindisulfoss. 750. Einfl. v. Kali auf Naphtalin-1 : 3-disulfos. 751. Sulfide d. Naphtalins 880.
Darst. v. Salzen einer neuen Thionaphtolsulfos. 128*. α-Dithionaphtol 444. Einw. v. Salpeters. auf Dibrom-α-naphtol 664. Krystallform d. beiden Naphtole 697. Konst. d. Dinitro-β-naphtols 752. Naphtosultonsulfoss. u. α-Naphtolsulfamidsulfoss. 955.
Ein drittes Naphtochinon 147. 245.
Derivv. d. β-Naphtoës. 697
Phenyl-β-naphtylamin II 57. Azoderivv. sekundärer β-Naphtylamine 58. Diphenyl- u. Phenylnaphtylaminblau 350.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Verhalten v. Naphtalin u. Anthracen bei d. Reduktion 107. Chrysidine 350.
Chrysen 390. Fluorenhydrüre 623.
Benzyloxanthranol 107. 751.
Bild. d. Anthrachinons 9. Darst. v. Alizarinblaumonosulfos. aus d. Anthrachinon-β-disulfos. 128*.
Mesoanthramin 752.

Pyridingruppe.

Orthodicarbonss. d. Pyridins 60. Verbb. tertiärer Amine mit Essigs. 107. Stereochemische Studien in d. Piperazingruppe 351. Diphenylpiperazin 351. Synthese einer Base d. Pyridinreihe 351. Dipheuyl-α-γ- u. α-δ-diacipiperazin 352. o- u. p-Ditolyl und β-Dinaphtylpiperazin 352. Derivv. d. Orthotolylglycins 352. Derivv. d. Paratolylglycins 352. Derivv. d. α- u. β-Naphtylglycins 353. Betaïne v. Pyridinbasen 665. Konst d. Pyridins u. d. Benzols 699. α-Pikolylfurylalkin u. α-Pipekolylfurylalkin 700. Oxy-α-stilbazol u. einige Derivv. 700. α-Pikoläthylalkin u. einige seiner Derivv. 701. m-Nitro-α-stilbazol u. Anisilidenpyridylalkin 701. Trimethylenimin u. eine neue Synthese d. β-Pikoline 702. Methyläthylpyridylalkin 702. α-Pikolin u. α-Isobutylenpyridin 880. Methylierte Dipyridyle 881. β-Methylpyridin 956.

Chinolingruppe.

o-p-Dimethylchinolin-(Py)-α-aldehyd 60. Bildg. v. Farbstoffen aus Tetrahydrochinolin 107. p-Methoxydioxydihydrochinolin 108. Verh. einiger Chinolinabkömmlinge zu Jodmethyl 245. Säurederivv. d. o-Amidochinolins 392. Oxydation v. Chinolinderivv. 444. 445. Halogenalkylate v. o-Oxychinolin u. p-Oxychinolin 555. Gebromte Derivv. d. Chinolins 557. Py-1-Chinolylessigsäurealdehyd 703. Tribromchinoline 704. Bildg. v. Lepidinderivv. aus Chinen und Cinchen 753. Substitutionsprodd. des Lepidins 754. Benzylderivv. d. Piperidins, Tetrahydrochinolins u. Pyridins 787. Chinazoline 788. Kondensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen 956.

Weniger bekannte Körper.

Zus. d. Digitonins 109. Sapotoxin 515. Saligeninoxyessigs. 623.
Strychnin 60. 666. 881. Brucin 61. 882. Lobelin 61. Beziehungen d. Cocaïns z. Atropin 109. Piperidinbasen 109. β-Methylpiperidinbasen 110. Natürlich vorkommende, mydriatische Pflanzenbasen 147. Aconitinforschung 148. Chinin, Cinchonidin u. Isomere ders. 206. Muscarin 207. Ptomaïne 245. Ulexin u. Cytisin 245. Codeïnsalze 313. Umwandl. d Tropidins in Tropin 313. Synthese d. Homopiperidins. u. d. Piperidins. 313. Coniceïne 358. 1009. Verbb. d. Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoffs. 354. Adenin u. Hypoxanthin 392. Atropamin 446. Alkaloide d. Veratrum album 446. Reaktionen d. Alkaloide 447. Ecgonin 516. Berberin 558. Neue Alkaloide aus Chrysanthemum cinerariae folium 560. Seltene Opiumbasen 624. Alkaloide d. Delphinium Staphisagriae 625. Bestandteile der Wurzel von Scopolia atropoïdes 625. Oxydation v. Ecgonin 665. Papaveraceen-

alkaloide 705. Alkaloide d. weifsen Nieswurz 706. Krystallisiertes Veratrin 707. Synthese d. Conydrins 708. Anhydroecgoninhydrobromid 708. Hydrastin 708. 709. Tropidin 708. Solanidin 788. Caffeïdin 817. Cocaïndoppelsalze 818. Cocaïnchromsäureverb. 818. Derivv. d. Morphins 818. Alkaloide d. Arecanufs 917. Papaverolin 918. Paronychin 1009. Isocinchonin 1010.
Einw. d. Glycerins auf Hühnereiweifs 755.
Zur chemischen Kenntnis d. Myrrhe 62.
Unterss. d. Betelblätteröles 62. Phenol d. Sassafrasöles 62. Chem. Unters. des russischen Pfefferminzöles 63. Spektroskopische Eigenschaften d. russischen Pfefferminzöles 149. Muskatnufsöl und Muskatblütenöl 246. Zus. d. Wintergrün- u. Birkenöles 517. Zimmtöl 581. Kessoöl 710. Indisches Geraniumöl 882.
Brasilin 110. Orceïn 626.
Ostruthin 819. Neue Süfstoffe 918.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Wahre Natur des Gummifermentes 63. Gärung d. Schleims. 64. Bildg. von Schwefelwasserstoff bei d. Alkoholgärung 112. Erklärungsvers. über d. Wirkungsart d. ungeformten Fermente 246. Mikroorganismen im Dienste d. Gärungsindustrie 247. Terminologie d. Hydrolyse 247. Wirkungsart d. Hefearten auf d. tierischen u. menschlichen Organismus 247. 1022. Fluornatrium 248. Zuckerzersetzende Kraft d. Blutes u. d. Chylus 248. Diastaseferment 395. Verh. verschiedener Hefearten gegenüber d. Dextrinen d. Honigs u. d. Kartoffelsuckers 395. Darst. v. Äthern durch Gärung 396. Invertase 561. 956. Einw. d. künstl. Magensaftes auf Essigs.- u. Milchs.-Gärung 627. Fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche 628. Ammoniakalische Gärung d. Harns. 629. Bereitung billigen Dauerlabs 756. Kreislauf v. Saccharomyces apiculatus in d. Natur 757. Das lösliche Ferment d. Harnstoffes 757.
Einw. d. Lichtes auf die Essiggärung 65. Pilztötende Wrkg. d. frischen Harns d. gesunden Menschen 65. Desinfektion v. Jauche 66. Einw. d. künstl. Magensaftes auf pathogene Mikroorganismen 66. Aspergillus nidulans 66. Chem. Wirkg. einiger Mikroorganismen 66. Anilinfarbstoffe als Antiseptica 66. Nitrifikationsorganismen 110. Käsige Butter 112. Bacillus pyocyaneus 113. Umschlagen des Weines 180. Antiseptische Wirkg. isomerer Verbb. 248. 447. Bakterien d. Schweinerotlaufs 249. Gärungskölbchen in d. Bakteriologie 249. Einfl. d. Konzentration d. Nährmediums auf d. Wachstum d. Schimmelpflanze 250. Zers. des Leimes durch anaerobe Spaltpilze 250. Kieselg. als Nährboden für Organismen 251. Wirkg. des positiven konstanten Stromes auf die Mikroorganismen 252. Influenza 252. Verh. d. Typhusbacillus im Trinkw. 252. Diphtherie d. Tauben 396. Bacillus Tetani 396. Pothogene Mikroorganismen in den Hadern 396. York. pyogener Kokken in Milch 396. Ätiologie der menschlichen Diphtherie 397. Bakterienfeindliche Eigenschaften verschiedener Blutserumarten 397. Einw. des Chloroforms auf d. Bakterien 398. Beisung u. Färbung d. Geifseln bei d. Bakterien 398. Plattenkultur anaerober Bakterien 398. Intestinale Infektion 398. Pneumoniekokkus 398. Pyogene Stoffe in d. Bakterienzelle 447. Milzbrand- u. Cholerabacillen im reinen Quarz- u. reinen Marmorboden 448. Sporenbildg. d. Milzbrandbacillus 448. 449. Baumwollenfäden bei bakteriologischen Verss. 449. Ein anaerober Eiterungserreger 449. Einw. konzentrierter Kochsalzlsgg. auf d. Leben v. Bakterien 449. Ein roter Bacillus im Flufsw. 449. Tenacität d. Choleravibrionen 450. Pyoktanin 517. Unterss. d. Trinkw.'s in Christiania 517. Desinfektionskraft v. Wasserstoffsuperoxyd auf W. 517. Verflüssigung d. Gelatine durch Schimmelpilze 518. Bakteriologische Unters. v. Milch 518. Bakterientötende Wrkg. d. Blutes 519. Biologie d. Typhusbacillen 519. Lebensfähigkeit d. Cholerabacillus im W. 519. Cholerabacillus im Boden 519. Stoffwechselprodd. von Bacillus anthracis 520. Tetanusgift 520. Verh. einiger organischer Stoffe zum Kupfer u. dessen Salzen 562. Fermentwirkg. v. Bakterien 562. Bakterien vernichtende Eigenschaft des Blutes 562. Bakterien tötendes Globulin 563. Wrkg. d. Magensaftes auf pathogene Bakterien 564. Bakterien d. amerikanischen Swine-Plague 564. Unters. v. Sputum auf Tuberkelbacillen 565. Einige das Aufblähen v. Käse verursachenden Bakterien 565. Tetanus 929. Einw. d. Bacillen d. malignen Ödems auf Kohlehydrate 629. Wachstum der Cholerabakterien 630. Chem. Natur d. Stoffwechselprodd. v. Mikroorganismen 757. Artzahl d. Bakterien bei d. Beurteilung d. Trinkw.'s

758. Färbung d. Geifseln v. Spirillen u. Bacillen 758. Säure- u. Alkalibildg. bei Bakterien 759. Ptomaine d. Kultur-Fll. von d. Keimen d. Schweinecholera 759. Lochbildg. u. Blähung d. Käse 759. Ursache d. Widerstandsfähigkeit d. Sporen gg. hohe Temperaturen 760. Anaeroben 820. Einfl. v. Verdauungssekreten auf Bakterien 820. Einw. d. Mineralss. auf das Milch- u. Buttersäureferment 820. Nachw., Vork. u. Bedeutung d. diastatischen Enzyms in d. Pflanzen 821. Der Harn als bakteriologischer Nährboden 956. Bakterienvernichtende Eigenschaft d. Milch 957. Ursache d. amerikanischen Schweineseuche 957. Bakterienfeindliche Eigenschaften verschiedener Blutserumarten 958. Ozon als Desinfiziens 958.

VI. Physiologische Chemie.

Lichterzeugung durch Tiere u. Pflanzen 581.

Allgemeines.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Lösliche Kohlehydrate in d. Samen der Leguminosen 9. Vork. v. Cholesterin u. einem löslichen Kohlehydrat in der Melone 581. Vork. u. Verschwinden v. Trehalose in d. Pilzen 882.

Bestandteile d. Wurzelknollen v. Stachys tuberifera 149.

Umwandlung der Chlorophyllkörner 399. Orlean 399.

Zus. u. anatomischer Bau d. Liebesapfels 10. Asche d. Tabaksblätter 314. Rinde v. Nerium Oleander L. 400. Zus. des Liebesapfels 582.

Pflanzenphysiologie.

Unterss. über d. Keimung einiger Gramineen 149. Veränderung d. stickstoffhaltigen Substanzen in d. Samen d. Gerste 315. Bilden sich Cholesterine in Keimpflanzen, welche bei Lichtabschluſs sich entwickeln 400. Chemie d. Blattkeimes d. Gerste 584. Keimung d. Ricinussamen 789.

Anpassung d. Organismen gegenüber der Konzentration d. Salzlsgg. 315. Chlorophyllfunktion d. lebenden Pflanzen 315. Sensibilität d. Pflanzen 450. Assimilation u. Atmung d. Pflanzen 584. Assimilation d. Bäume mit roten Blättern 789. Wachstum d. Pflanzenzelle 789. Physiologische Unterss. über d. Blütenhüllen 888. Verh. der atmosphärischen Niederschläge zur Pflanze u. zum Boden 958.

Solaninbildg. in Kartoffeln 790. Bildg. d. Phloroglucins in d. Pflanzen 1017.

Wurzelknöllchen d. Erbse 316. 585. Vermeintliches Verdauungsvermögen des Saftes v. Nepenthes 521.

Vork. d. Bor im Pflanzenreich 316. Kann das Mangan d. Eisen bei Pflanzenernährung vertreten? 586. Assimilierung d. Mineralsalze durch d. grüne Pflanze 883.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Lecithin u. Cholesterin d. roten Blutkörperchen 10. Der Blutfarbstoff u. seine näheren Umwandlungsprodd. 11. Verbb. d. Hämoglobins mit O 450. Spezifische Sauerstoffmengen d. Blutes 521. Verbb. des Hämoglobins mit Kohlens. 521. Flüssiger Zustand d. Blutes im Organismus 522.

Übergang v. Hämoglobin in d. Galle 790. Natur d. Krystalle im Kern d. Leberzellen 1018. Cholesterin 1018.

Lanolin u. Nachw. d. Cholesterinfette beim Menschen 140. 790.

Glykogenbildg. im künstl. durchbluteten Muskel 451. Anhäufung d. Glykogens in d. Leber u. d. willkürlichen Muskeln 451.

Farbstoffe in d. Leber v. Aplysia punctata 317. Purpur 523.

Harnstoffbildg. d. Haifische 401. Kupferoxydreduzierende Substanzen d. Harns 884.

Linksdrehende Eigenschaften des Harns 317. Vork. einer linksdrehenden wahren Zuckerart im Harn 451.

Chemie d. Samens 317.

Über Gerinnung 452. Büffelmilch 523. 586. Milchsekretion einzelner Kühe v. verschiedenen Schlägen 790.

Tierphysiologie.

Künstl. Meerw. für Aquarien 150.

Einfl. d. komprimierten Luft auf d. Harnstoffproduktion 150.

Post mortale Blutveränderungen 959. Alkalescenz d. durch Wrkg. groſser Natrium sulphuricum-Gaben verdichteten Blutes 1019. Transfusion v. Mischungen defibrinierten Blutes u. Kochsalzlsgg. 1020.

Abscheidung v. Kaliumjodid im Harn 524. Dünndarmverdauung beim Menschen 12. Zers. d. Nahrungseiweifses im Tierkörper 12. Spaltung d. Säureester im Darme 13. Verdauung v. Fleisch bei Schweinen 151. Verdaulichkeit d. Käses 151. Einw. d. Muskelthätigkeit auf d. Stoffverbrauch d. Menschen 153. Stoffwechsel während d. Kefirkur 317. Verdauungsprodd. d. Leimes 318. Verdauung von Rind- u. Fischfleisch 402. Autodigestion d. Organe 524. Fermentationsvorgänge in d. Organen d. Tierkörpers 524. Magenverdauung 586. Einfl. d. Muskelarbeit auf d. Eiweifszers. bei gleicher Nahrung 587. Einfl. d. Galle auf die Pankreasverdauung 587. Physiologische Bedeutung d. Darmsaftes 588. Ausscheidung d. Verdauungsfermente aus d. Organismus 791. Ausnutzung d. Nahrungsstoffe 885. Jörgensen's Aufsatz über Sarcina 885. Salzsäuresekretion d. verdauenden Magens 886. Fettresorption 886. Freie u. gebundene Salzs. im Magensaft 1020. Einw. organ. Säuren auf d. Stärkeumwandlung durch d. Speichel 1022.
Chemische u. physiologische Unterss. über Guajacol 155. Physiologische Wirkg. d. Sulfaldehyds 155. Wirkg. konstitutionell verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 156. Physiologische u. therapeutische Wirkg. v. anorgan. Eisen 156. Physiologische Wirkg. d. Thalliumsalze 403. Wirkgg. d. Phlorhizins, resp. Phloretins 452. Physiologische Wirkg. d. Urans 453. Physiologische Wirkg. d. Carbothialdins 588. Fahlberg's Saccharin 588. Physiologische Wirkg. d. Thialdins 588. Caffeïn 792. Resorption u. Ausscheidung d. Quecksilbers bei innerlicher Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum 1022. Physiologische Wirkg. d. hydrolytischen Fermente 1024. Wirkg. hydrolytischer Fermente auf Blut 1026.

VII. Medizinische Chemie.

Vergiftungen durch Bakterien enthaltende Arzneien 157. Biologische u. toxische Wirkg. d. Alkaloide verschiedener Lupinenarten 157. 590. Pyoktanin 158. Zwei neue Antiseptika 158. Keratin 158. Lysol 159. Salol 589. Verordnung d. Diuretins 589. Condurangin 589. Diuretin 589. Uricacidaemin 590. Diuretische Wirkg. des Theobromins 590. Schmerzstillende Wirkg. d. Methylenblaus 590. Darmtyphus 590. Die wirksamen u. giftigen Bestandteile d. Lupine 590. Lokalisation d. Quecksilbers im tierischen Organismus nach Vergiftungen mit Atzsublimat 591. Harns.- und Stickstoffausscheidung bei Leukaemie 592. Schicksal d. Morphins im tierischen Organismus 666. Codeïn als Narkotikum 666. Zus. d. Fl. d. hydatischen Cysten 666. Codeïn 666. Sublimatverbandstoffe 667. Giftige Wirkg. d. schwefligen Säure u. ihrer Salze 960. Gegengifte für Strychnin 960. Cocaïn 960. Einfluß d. Anesthetika auf die Assimilation und Transspiration des Chlorophylls 960. Ätiologie d. Diphtherie 960.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure 13. Giftigkeit d. Expirationsluft 14. Bakterien in der Luft auf d. Insel Elba 14. Verbrennungswärme der gebräuchlichsten Beleuchtungsmaterialien 15. Permeabilitätsverhältnisse d. Kleidungsstoffe 16. Nutzbarmachung des Flufswassers für Wasserversorgungen 67. Luftwechsel in geschlossenen, v. Menschen benutzten Räumen 68. Verbreitung des Typhus durch Milch 69.
Fettgehalt d. Milch 72.
Zentrifugenfilter zur Wasserreinigung 159. Verunreinigung d. Gewässer 160. Infektion durch d. Mikroorganismen d. Bodens 160. Einfl. d. Bodens auf d. Krankheitserreger 160. Wurst u. Fleischvergiftungen 162.
Australische Butter 163.
Erreger d. Cholera u. d. Unterleibstyphus 163. Wasserversorgung 207. Trinkwasserverhältnisse d. Stadt Erlangen 208. Gefrieren d. Fleisches durch Fll. 354. Vergiftung einer Familie durch Muscheln 354. Schwemmkanalisation u. Wasserversorgung d. Stadt Breslau 355. Butter als Mittel zur Übertragung v. Tuberkulose 355. Leitung v. Quell- u. Seine-

wasser in Privathäuser 355. Trinkw. v. Krems 355. Verschlechterung d. Luft durch Gasheizapp. 490. Überwachung d. Verkehres mit Milch 490. Best. der Luftgeschwindigkeit in Ventilationsröhren 490. Verunreinigungen d. Trinkbranntweines 490. Verunreinigung und Selbstreinigung d. Flüsse 535°. Luftableitung bei d. Winterventilation bewohnter Räume 535°. Städtische Klärbeckenanlage zu Frankfurt a. M. 535°. Wasserversorgung Magdeburgs 630. Abwässer 631. Abwässer d. landwirtschaftl. Industriezweige 631. App. zum Sterilisieren mit strömendem Wasserdampfe 632. Begräbnisplätze 668. Keimgehalt d. sterilisierten Milch d. Handels 669. Desinfektionsapp. f. Kleider 669. Warschauer Trinkw. 823. Desinfektion der Wände 823. Berliner Leitungswasser 824. Desinfektion durch brennenden Schwefel 824. Eisenhaltige Tiefbrunnenwässer 825. Gutachten d. kaiserlichen Gesundheitsamtes betr. d. Verunreinig. d. Werre 887. Desinfizierende Wirk. einiger Teerprodd. 887. Gutachten des Gesundheitsamtes 887. Bemerkungen zu vorstehendem Berichte 887. Verh. des Wasserdampfes im Desinfektionsapp. 888. Reinigung v. Abwasser 888. Gefahr d. Bleirohrverwend. in d. Wasserleitungen 919. Einfl. d. Abwassers v. Zürich auf d. Bakteriengehalt d. Limmat 919. Mikroorganismen in Unterkleidern 920. Reinigung d. Sielwasser im Frankfurter Klärbecken 961.

Unters. u. Beurteilung saccharinhaltiger Nahrungs- u. Genufsmittel 16. Einw. d. Elektrizität u. des Ozons auf d. Milch 17. Butterfehler u. Säuerung d. Rahms 69. Verkehr mit Butter u. Margarine in Berlin 70. Zus. d. Butter 70. Melk- u. Milchsterilisierapp. 71. Milchbild. 71. Fleisch mit ranzigem Geruche 72. Flüchtige Fettss. d. Butter 163. Kohlehydrate d. Süfskartoffel 163. Viehwirtschaft u. milchwirtschaftl. Betrieb der Versuchsstat. Kiel 208. Topinambur u. Mohar 209. Darst. v. Edamer- und Goudakäse in Holland 209. Elefantenmilch 209. Miso 210. Zus. v. norweg. Molkenkäse 210. Milchsterilisation 355. Säuerung d. Rahmes mittels Bakterienreinkulturen 356. Entmischung d. Milch beim Gefrieren 356. Darst. v. Butter 357. Milchserum 357. Milch kastriert. Kühe. 491. Gehalt d. Thees an Theïn 491. Nahrungsmittelkontrolle in Berlin 491. Mitteilungen aus d. Versuchsmolkerei Kleinhof-Tapiau 492. Kunstkaffee 632. Verunreinigung des Brotes durch mucor stolonifer 632. Mafsregeln gg. den Verkehr künstl. hergestellter Süfsstoffe 633. Schwere Vergärbarkeit und Zus. d. Preifselbeersaftes 633. Frauenmilchanalysen 669. Einw. v. SO_2 auf Mehle 670. Massenernährung 671. Zus. d. Milch 826. Milchkonserven 827. Schädlichkeit d. Zinns bei Konserven 828. Vork. v. Vanillin in den Gewürznelken u. im Nelkenöle 828. Einfl. des Räucherns auf d. Fäulnifserreger bei d. Konservierung von Fleischwaren 921. Analyse einiger Konserven und Präparate 961. Verss. über d. Pasteurisieren d. Milch 962. Vegetabilische Butter 1011. Nahrungsmittelpraxis 1012. Unpräparierte grüne u. rote Theeblätter 1013. Verbacken v. ausgewachsenem Roggen u. Brot 1014. Unterss. über d. Klebergehalt u. die Backfähigkeit verschied. Weizensorten 1014.

Verfälschung d. Pfeffers 72. Fälschungen in England 164. Fälschungen in Belgien 164. 634. Verfälschte Gelatine 164. Fälschungen in d. Türkei 164. 830. Färbung d. Äpfelweines u. d. Butter 164. Fälschungen in den Vereinigten Staaten 164. 635. Künstl. Kaffeebohnen 165. Fälschungen in Belgien 358. Nahrungsmittelunterss. 358. Fälschung von Kupfersulfat 359. Fälschungen in Rufsland 492. Verfälschungen v. Nahrungsmitteln 633. Safranfälschung u. Safransurrogat 634. Fälschung d. Leinkuchen 634. Fälschungen in Holland 635. 829. Kunstkaffee 828. Fälschungen in Bulgarien 829. Fälschungen in Deutschland 889. Fälschungen in Österreich 889. 1015. Fälschungen in Dänemark 890. Beisetzung v. Branntwein zu Obstwein 921. Verfälschte Macis 1014. Fälschung des Kaffees in Deutschland 1015. Nahrungsmittelunters. in St. Gallen 1015. Fälschung d. Essigs 1016.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Darst. v. löslichem Eisensaccharat 128*. Indifferente Manganverbb. 211. Sozojodolsalze 211. Olea aetherea 212. Morphingehalt seltener Opiumsorten 212. Cera alba u. flava 212. Darst. d. Acetanilids (Antifebrins) 213. Pepton Denayers 213. Oleum Cacao 213. Senegin 214. Verh. d. Crotonöles zu absolutem A. 214. Crotonöl u. Crotonöls. 214. Cyclamin 215. Harzseife als Emulgierungsmittel 215. Antipyrin 216. Löslichkeit u. Inkompatibilität der verschiedenen Arzneistoffe 288°. Antipyrin u. sein Verhalten zu anderen Arzneimitteln 288°. Chlorwasser 471. Bereitung v. Jodoformgaze 525. Orexin 525. Teerölseifenlsgg. u. Lysol 526. Oleum physeteris 526. Hydrargyrum oxydatum rubrum praecipitatum 527. Giftige Prinzipien d. Pyrethrumblüten 528. Anilinfarbstoffe als Antiseptica 528. Kontrolle des Pyoktanins 528. Der Riechstoff in den Samen d. wilden Rose 529. Condurangin 671. Wismutoxyjodide 671. Neutrales salicylsaures Quecksilber 671. Inkompatibilität d. Antipyrins mit Natriumsalicylat 672. 673. Salipyrin Riedel 673. Thiol u. Ichthyol 830. Trichloressigs. 830. 831. Trichloressigs. gegen Natriumcarbonat 831. Zimmtöl 831. Salipyrin 832. Glycerin 832. Reinigung v. Glycerin 832. Chloroformwasser als Präservativ 832. Chloroform u. Chloroformwasser als Präservative 832. Gehalt d reinen Schwefels. an Stickoxydverbb. 963. Glycerin 963. Alkaloidgehalt v. indischen Granatwurzelbastsorten 963. Methylal als Extraktionsmittel 963. Trichloressigssäure 964. Verhalten v. Morphinhydrochlorid gegen Bittermandelwasser 964. Trichloressigs. 964. Äthylbromid 964.

X. Agrikulturchemie.

Landwirtschaftlich-schädliche Tiere 504°. Betol als Antisepticum 760.

Dünger.

Zers. d. Dünger im Boden 113. Wrkg. v. verschiedenartigem Stickstoffdünger 192°. Düngungsvers. mit Hafer 192°. Vergleichende Düngungsverss. zu Roggen, Gerste u. Hafer 192°. Felddüngungsverss. mit schwedischen Rüben 192°. Düngungsvers. mit Gerste 192°. Düngungsverss. zu Zuckerrübe 192°. Düngungsvers. mit Koksasche 192°. Bildg. u. Konservierung d. Düngers 453. Was ist Knochenmehl? 761. Die wasserlöslichen Verbb. d. Phosphors. in d. Superphosphaten 761.

Bodenkunde.

Verlust u. Gewinn d. Ackererde an N 113. Bodenarten in d. Gouvernements Kasan, Samara, Ufa, Perm und Wjatka 192°. Marschboden in Ostfriesland 192°. Niedersinken feiner, fester Partikel in Fll. 224°. Verwitterung d. Bodens 253. Zers. d. Gesteine u. Bildg. d. Ackererde 253. Stickstoffquellen d. Pflanzen 253. Zus. d. Ackererde 453. Ursachen d. Fruchtbarkeit d. Urwaldbodens in Deli 453. Bewegung d. W. im Boden 762. Bedeutung d. Humus als Bodenbestandteil 763. Absorption v. CO durch d. Ackererde 922. Verh. d. Sandbodens gegen Superphosphate 922. Einfl. d. Streudecke auf d. Erwärmung u. Durchfeuchtung d. Bodens 964.

Kulturversuche.

Gründüngung 115. Nährwert d. Steinnufsspäne 115. Anw. d Cu-Salze gg. d. Kartoffelkrankheit 116. Phosphorsäurehaushalt d. Zuckerrübenwirtschaften 116. 253. 454. 455. Kupfersoda- u. Kupfergipsmischungen gegen d. Blattkrankheit 224°. Zerstörung d. Kleeseide durch Eisensulfat 224°. Bekämpfung der Kartoffelkrankheit 224°. Anbauverss. mit d. Lupine 224°. Vegetationsverss. der Moorkulturversuchsstation in Jönköping 1889 224°. Kartoffelanbauverss. 1889 224°. Vergleichende Anbauverss. mit verschiedenen Kartoffelspielarten 1889 224°. Verdauungskoeffizienten d. Proteïns 253. Zweckmäfsiger Wärmegrad d. Keimbettes für forstliche Samen 454. Kiefern- u. Fichtenpflanzen 454. Kartoffelanbauversuche 504°. Tabakdüngungsverss. 763. Verbrennlichkeit d. Tabaks 764. Vegetationsbedingungen d.

Rübe 765. Gründüngung in Weingärten 965.

Futtermittel und Fütterungsversuche.

Zus. d. Futtermittelfette 255. Finnländische Haferproben 256. Zus. u. Verdaulichkeit d. Reisstrohes 257. Bereitung des Sauerfutters 257. Einw. verdünnter Salzs. u. Pepsin u. Salzs. auf Eiweifs 257. Analyse v. Krautpreßlingen 257. Neue Futtermittel 258. Verluste von Stickstoff in eingesäuerten Futtermitteln 456. Erträge u. Zus. d. Totenklees 504°. Verluste an Stickstoff bei d. Bereitung d. Sauerfutters 504°. Unterss. v. Preßfutter 535°. Reinheitsbest. v. Kleesamen 535°. Sauer- u. Preßfutter 766. Chem. Zus. d. Blätter v. Maclura Aurantiaca 766.

Künstl. Verdauung landwirtschaftlicher Futtermittel 116. Übergang v. Nahrungsfett in d. Milch 117. Fütterungsverss. mit Milchkühen 224°. Fütterungsverss. mit Häringspreßkuchen für Milchkühe 535°. Verdaulichkeit von Wiesenheu, Bohnenschrot, Gerstenschrot, Steckrüben u. Reisfuttermehl 922. Mastverss. mit Wiesenheu, Reisfuttermehl u. Steckrüben 923. Zusatz v. Eiweifsstoffen zum Beharrungsfutter 924. Aufstellung von Fütterungsnormen zu befolgende Grundsätze 966.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogie.

Allgemeines.

Löslichkeit der Minerale 72. Index der mineralogischen und petrographischen Aufsätze 966.

Krystallographie.

Optische Studien an pseudosymmetrischen Krystallen 78. Zur Symmetrie d. Krystalle 403. Müttrich'sche Formel 403. Isomorphismus 492. 832. Reflexionsgoniometer 535°. App. zur Darst. v. Krystallschliffen 535°. Krystallographische Abbildungsmethoden 536. Krystallstrukturtheorie 834.

Spezielle Mineralogie.

Einw. v. Alkalien u. Alkalisilikaten auf Glimmer 17. 715. Olivinmikrolithe in Andesiten 18. Zeolithe d. Gneifse v. Cambo 18. Tridymit u. Christobalit 18. 835. Hamlinit 73. Epidot 73. Meteoritenfall in Iowa 73. Mitteilungen aus d. mineralogischen Museum d. Universität Bonn 74. Phosphosiderit 74. Glimmer u. Klinochlor 74. Korund vom Laacher See 74. Zus. d. Turmaline 75. Lansfordit, Nesquehonit und Pseudomorphosen v. Nesquehonit nach Lansfordit 75. Zus. d. Thone u. Kaoline 258. Konst. d. Talks 258. Eukairit aus Argentinien 259. Mineralvorkommnisse v. Branchville 259. 406. Cölestin 259. 406. Basaltgänge in paläozoischen Schichten in Virginia 261. Tirolit 261. Polykras 261. Sekundär gebildete Mineralien d. Amphibol- und Pyroxengruppe 262. Neue Fundorte v. Phenakit 262. Hornblende v. St. Lawrence County 262. Die bei Port Henry, New-York, vorkommenden Mineralien 263. Spangolit 263. Connellit 264. Fayalit 264. Selen- u. Tellur-Mineralien v. Honduras 264. Emmocisit 264. Transvaalit 265. Augitporphyr v. Ehrwald 319. Vork. v. Ag im vulkanischen Staube 319. Diabas v. Lebring 319. Nickelerze v. Frankenstein in Schlesien 320. Ätzfiguren des Apatits 320. Hypersthenandesite v. Guadeloupe 321. Natur d. Phosphate d. Massives v. Dekma 321. Eisenerzablagerungen d. Sekundärperiode 321. Künstl. Darst. v. Boracit 322. 968. Ausdehnung d. SiO_2 404. Menilit v. Villejuif 404. Neuer Orthoklaszwilling 405. Bariumsulfat v. Perkins' Mill 405. Arsenkies 405. Mineralsynthese 405. Apatit 406. Cerussit, Anglesit u. Calcit 407. Künstl. u. natürl. Mineralien 407. Stephanit 408. Mineralien d. Syenitpegmatitgänge d. norwegischen Augit- u. Nephelinsyenite 408. 456. Beiträge zur Mineralogie 462. 595. Eisenerzlager am Hudson 464. Schwefelzink aus Cherokee 464. Vivianit 464. Zwei neue Meteoreisen 464. Pyroxen 465. Apatit 465. Eruption d. Bandai-san 465. Sillimanit 465. Neuvorkommnisse v. Mineralien 466. Ursache d. Tetartoëdrie d. Dolomits 494. 844. Ursprung v. Asphalt, Petroleum u. Bitumen 592. Schwerspatzwillinge 573. Neue Formen d. krystallisierten Kiesels. 593. Die Goldlagerstätten in Deutsch-Südwestafrika 593. Staurolith 594. Vork. d. Goldes in Transvaal 594. Mineralien v. Les Malines 595. Unterss. an Krystallen mit Circularpolarisation 595.

Kupferkieskrystalle v. d. French-Creek Eisenerzgruben 597. Mordenit 597. Mikroskopische Struktur d. Oolithe 597. Tamarugit 598. Neue Mineralien v. Delaware 711. Ein Silber-Kupfermineral 711. Gadolinit u. Metagadolinit 711. Krystallform des Karphosiderits 711. Krokydolith 711. Desaulesit u. Tephrowillemit 711. Ausdehnung des Quarzes 712. Spaltungsrichtungen d. Quarzs 712. Titanolivin 712. Psilomelan u. Wad 712. Doppelbrechung v. Quarz, Schwerspat u. Disthen 713. Circularpolarisation d. Quarzes 713. Lussatit 713. Künstl. Gerhardtit 714. Zeolithe d. Berges Simiouse 714. Ursprung d. Zirkons u. Korunds 714. Erwiderung 714. Künstl. Darst. d. Kupferlasur u. d. Gerhardtits 714. Zahntürkis 715. Silikatverbb. d. Oxyde v. Co, Zn, Mg u. Be 716. Krystallisation d. Thon- u. Beryllerde 717. Melanophlogit 717. Dioptas 747. Borowdale-Graphit 717. Fundorte für Turnerit u. Andalusit 717. Krystallographisch-optische Unters. an Rhodizit, Jeremejewit, Analcim, Chabasit u. Phakolit 717. Pyroëlektrischer Dipyr u. Couseranit 717. Optische Eigenschaften d. künstl. Eisenglanzes 717. Chemische Natur d. Turmaline 717. Gesteine d. Duppauer Gebirges in Nordböhmen 718. Calciumchromate 720. Moldavit 767. Mineralogisches 768. Kontakterscheinungen bei Dubie im Krakauer Gebiete 769. Biegungsverss. an Kreisplatten v. Baryt 769. Quarzfremdlinge in Lamprophyren 769. Zus. d. Porzellanthone 834. Mineralien v. Santorin 835. Neukaledonische Nickelerze 835. Brechungsexponenten verschiedener Quarzvarietäten 835. Metacinnabarit 836. Prismatischer Schwefel 836. Akermanit 836. Pholidolit 836. Mineralien d. Granatgruppe 837. Mikroklin v. Gasern 837. Harzer Baryte 940. Datolith 840. Aluminit 840. Dihydrothenardit 840. Heliophyllit 840. Barysit 840. Turmalinzwilling 841. Melanophlogit 841. Mineralien aus Atacama 842. Pyrophysalith v. Finbo 843. Arsenikkies 843. Pseudomorphosen v. Schwefelzink nach Antimonglanz, Analysen v. Stephanit u. Polybasit 966. Zinkoxyd aus einem Hochofen 966. Ein Besuch d. Doppelspatbruches in Island 967. Pseudojade aus Afghanistan 967. Sanguinit 967. Rhodochrosit 968. Beziige zwischen Gleitflächen u. Lösungsflächen am Augit 968. Vork. v. Stickstoff in Uranpecherzen 968. Perowskit 970. Anthophyllit 970. Pinakiolith u. Trimerit 971. Zwillinge des Kryoliths 971. Polybasit 971. Krystallformen d. Apophyllits 971. Manganopektolith 973.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Kontakterscheinungen d. Eläolithsyenites v. Pouzac 18. Eruptivgesteine d. Cabo de Gata 19. Natürliche Cementbildg. bei Cairo 19. Graphitgänge in zersetztem Gneifs v. Ceylon 20. Heimatsbest. der Groninger Geschiebe 20. Millerit und Texasit 20. Diabasschiefer d. Taunus 20. Mineralien u. Gesteine aus d. hessischen Hinterlande 22. Zus. d. portländischen Kalksteine 23. Äolische Sandsteine auf d. brasilianischen Insel Fernando de Noroña 265. Löslichkeit verschiedener Gesteine im Meerw. 265. Meeresschlick in d. Alluvien d. Zuiderzee 266. Vork. v. Skapolithfels 266. Diatomeenlager im Yellowstone-Park 266. Gasemanationen d. Death Gulch 266. Sodagranite und Quarzkeratophyre 266. Charakteristik d. Vulkane 266. Zus. d. vulkanischen Bodens in Deli u. in Malang 267. Graphitbergbaue im südlichen Böhmen 322. Krystalline Umrandung des Graser Beckens 322. Hydrologie v. Unterfranken 322. Zus. einiger Dachschiefer v. Valais u. Savoyen 323. Krystalline Gesteine aus d. Baba-Dagh 466. Eruptivgesteine d. Capverden 466. Analyse d. Schiefer 598. Die chemischen Beziehungen d. Eruptivgesteine 599. Der untere Muschelkalk bei Jena 601. Märkische Diluvialgeschiebe 602. Schiefer v. Judenburg, Neumarkt u. Obdach 770. Kalk mit Quarzkrystallen v. Villefranque 770. Albit führender Kalk v. Bedous 770. Diaspor führendes Gestein im Dep. Haute-Loire 770. Petrographie des Devon-Culmgebietes 771. Sphärolith-Tachylit 844. Petrographische Notizen 845. Eruptivgesteine v. Custer Co. 845. Tyroler Eruptivgesteine 845. Petrographisch-geologische Beobachtungen an d. Vulkanen v. Cimini 845. Rutschflächen im bunten Sandstein 846. Bernardston-Schichten 973.
Vorkommen v. fossilen Kohlen in Toscana 288*.

Wässer.

Der Preblauer Säuerling 75. Mineralwässer v. Malaisie 323. Mineralquellen v. Cransac 467. Mineralquellen Bosniens 468. 846. Lsg. u. Wiederausscheidung von $Ca(CO_3)_2$ durch Seewasser 470. Mineralw. v. Riguardio 602. Trinkquellen v. Luhatschowitz 772. Stahlquelle auf Sylt 846. Die Schwefelwässer v. Yorkshire 848.

Luft und Gase.

Meteorite.

Meteoreisen aus Nordcarolina 267. Chem.

Unters. eines Meteoriten v. Carcote 323. Meteorfall im Jeliza-Gebirge 470. Meteorstein v. Ochansk 471. Meteoreisen von Magura 602. Zwei neue Meteoreisen v. Hamilton County 603. Meteorit v. Jelica 772. Neue amerikanische Meteorite 848. Meteoreisen von Tuscon 973. Mexikanische Meteoreisenmassen 974. Meteorit v. Collescipoli 975.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Notizen für die quantitative Analyse 165. 471.

Reagenzien und Apparate.

Konzentration der chemischen Reagenzien 23. Lötrohrproben 23. Anw. v. Natron oder Kali und CO_2 in der Mineralanalyse 24.

Automatischer App. für Gasanalysen 721. Apparate zur Unters. von Feuerungen 850. Best. d. spez. Gew. d. Zuckerlagg. 890,

Spektralanalyse.

Elementaranalyse.

Verbrennungen unter hohem Druck 117. Oxydation des S d. organ. Verbb. 324.

Gasanalyse.

Technische Gasanalyse 77. 529.
Bodenanalyse 891.

Wasseranalyse.

Verbrennung mit Bleichromat 77. Wasserunters. 603. Härtebest. natürl. Wässer vermittels Seifenlsg. 603.

Elektrolyse.

Elektrolyse v. metallischen Phosphaten in Lsg. 76. Elektolytische Trennungen 267.

Maßanalyse.

Jodometrische Best. d. Alkalien u. Säuren 216. Kaliumjodat als Urmaß für die Jodometrie 324. Kaliumditartrat als Grundlage d. Alkalimetrie 325.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochemische Unterscheidung d. Alkaloïde und d. Proteïnstoffe 24. Anw. d. Galleïns zur Färbung d. Zentralnervensystems 529. Färbung u. Aufbewahrung d. roten Blutzellen 773.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloïde.

Gewinnung v. Wasserstoff u. Sauerstoff auf elektrolytischem Wege 640*. Best. d. O in der atmospärischen Luft 773. Sauerstoff 792.

Best. d. Schwefels in unorganischen Sulfiden 78. Schnelle gewichtsanalytische Schwefelbest. in Stahl u. Roheisen 79. Analyse d. Schwefelwässer 166. Fehlerquelle bei Schwefelsäurebest. 529. Volumetrische Best. d. Tellurs 604. Best. d. Schwefels in anorganischen Sulfiden 605. Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid 640*. Best. d. S im Cu 1026.

Best. d. Cl in Gemischen v. Alkalichloriden u. Jodiden 24. Nachw. v. unterchloriger Säure im Chlorw. 472. Nachw. d. Haloidsalze 891. Neue Methode der volumetrischen Analyse d. S_2Cl_2 1027.

Best. d. Jods in seinen Verbb. 267. Best. v. Jod in Haloidsalzen 269. Nachw. v. J, Br u. Cl. in Gemischen 853.

Direkte Best. v. Brom in Gemischen von Alkalibromiden u. Jodiden 853.

Best. d. Fluors 892.

Nachw. d. Nitrate im Weine 25. Stickstoffabgang bei d. Analyse v. Guanid- u. Biguanidverbb. 76. 166. Austreibung d. NH_3-Verbb. aus d. Schwefels. beim Kjeldahl'schen Prozeß 167. Reinigung d. Schwefels. für die Kjeldahl'sche Methode 530. Best. des Stickstoffs 673. Best. d. Nitratstickstoffs u. d. Gesamtstickstoffs 721. Best. des N mittels Natronkalk 892.

Best. d. Nitratstickstoffs nach d. Schulze-Tiemann'schen Methode 25. Salpetersäurebest. 118. Best. d. Salpeters. im Trinkw. nach Schulze-Tiemann 167. Kaliumjodid u. Salzs. 269. Best. d. Nitrate im W. 674. Best. d. Salpeters. 773. Best. d. Nitrite im Trinkw. 773. Best. d. Salpeterstickstoffs in Düngemitteln 854. Analyse d. Dynamits 925. Best. d. Salpeters. 926. Reduktion der Salpeters. zu Ammoniak 1027.

Einfl. d. Temperatur bei d. NH_3-Best. nach Nessler 269. Apparat zu d. Best. d. NH_3 270.

Best. d. Phosphors im Stahlbade basisch zugestellter Öfen 472. Best. d. Phosphors. in basischen Schlacken 774. Best. d. Phosphors. im Harn 898.
Best. d. Arsens 270. Reduktion d. Arsens. bei d. Analyse 325.
Best. des Antimons 893.
Best. des freien u. gebundenen Kohlenstoffs in Eisen u. Stahl 119. Kohlensäurebestimmungsmethode 169. Kohlenstoffbest. organischer Substanzen auf nassem Wege 774. Best. d. Kohlensäuregehaltes d. Luft 792.
Best. d. SiO_2 in Silikaten 119. Best. d. W.'s, des Humus, des Schwefels in kolloïdalen Silikaten 270.
Bors. als Verunreinigung in Ätzalkalien 472.
Anw. u. Best. v. H_2O_2 1027. Nachw. v. H_2O_2 u. Ur 1028.

Metalle.

Best. d. Alkalien in Ggw. v. Carbonaten 473.
Prüfung v. Kalium jodatum auf Nitrat 473.
Best. d. Superoxyde d. alkalischen Erden 675. Analyse d. Barytgruppe 975.
Trennung d. Baryts v. Strontian 605.
Best. d. Thonerde im Betriebe 675.
Maßanalytische Best. der Thonerde 27. Analyse d. Natriumaluminats 168. Best. des metallischen Al im käuflichen Al 606. Best. d. Gesamtacidität in Thonerdesalzen 607.
Titration v. Chromaten u. Sulfaten 217. Best. d. Zinkes u. Stickstoffes 326. Best. d. kohlensauren u. kieselsauren Zinks im bleihaltigen Galmei 473.
Best. d. Ferrocyans in gebrauchten Gasreinigungsmassen 27. Best. u. Trennung d. Eisens v. Mn u. Al 473. Internationale Vereinigungen für d. Eisen- u. Stahlanalysen 976.
Best. u. Trennung des Zn vom Mn 120. Wertbest. d. Zinkstaubes 271. Best. d. Zinks in seinen Erzen 272. Volumetrische Best. d. Zinks 273. Best. d. Zinks im Zinkstaub 607.
Best. v. Mangan in Schlacken, Erzen etc. 607. Best. d. Mangans 676.
Trennung v. Zinn u. Antimon 927.
Prüfung d. Zinnerze auf trockenen Wegen 676. 794.

Analyse organischer Verbindungen.

Schnelle Best. d. Bleies in Zinnlegierungen 27. Best. d. Pb durch Phosphormolybdäns. 218.
Maßanalytische Best. d. Ag 168.

Allgemeines.

Best. d. Mineralsubstanzen in d. Zuckern 474.

Reagenzien.

Plugge-Nasse'sche Reaktion auf monoxyaromatische Verbb. 170. Pyrrol ein Reagens für Aldehyde. Lepidin ein Reagens für Holzstoff u. ätherische Öle 1028.

Reaktionen gewisser Stoffe.

Reaktion d. Kohlenoxydblutes 27. Anw. d. Molich'schen Reaktion 120. Anderweite Reaktionen d. Sulfocyanwasserstoffs 121. Diazosulfoss. 171. Nachw. v. Physostigmin 273. Modifikation der Jaffé'schen Indicanprobe 273. Eiweißreaktionen 474. Farbenreaktionen der Grundbestandteile d. Zellmembranen 475. Farbenreaktion d. Isocholesterins 475. Quantitative Reaktion des Lignins 608. Farbenreaktionen d. Pfeffermünzöles 676. Charakteristische Reaktion d. Cocaïns 676. Schiff'sche Farbreaktion 1028.

Prüfung und Reinheit.

Prüfung v. Diuretin 27. Glycerinprüfung 794. Die Alkoholprobe für Ricinusöl 977. Glycerin 1029. Glycerinprüfung 1029.

Nachweis bestimmter Substanzen.

Salicylsäurenachweis im Weine 28. Nachw. d. Saccharins 28. Nachw. v. Terpin im Harn 121. Eisenalbuminat u. Eisenpeptonat, sowie Nachw. d. Peptons im Eisenpeptonat 121. Unterscheidung d. Weinfarbstoffe 274. Nachw. v. Morphin im Harn, im Blut u. in d. Geweben 565. Best. der B_2O_3 in Nahrungsmitteln 608. Nachw. v. Eiweiß in Pflanzenteilen. Chem. Nachw. d. Glykosurine 609. Nachw. v. Gallenbestandteilen im Harn 610. Neue Eiweißprobe 611. Nachw. geringer Eiweißmengen in Bakterienharnen 611. Nachw. d. Resorcins u. Thymols 977. Nachw. d. Gerbstoffe in d. Pflanze 1030.
Hopfen- u. Quassiabitter 274. Unterscheidung v. Antifebrin, Exalgin, Methacetin u. Phenacetin 1030.

Quantitative Bestimmungen.

Einw. d. Bleiessigs auf alkoholische Zuckerlsgg. 29. Weinanalyse in Italien 29. Methoden d. Milchanalyse 29. Nachw. u. Best. d. Saccharins 29. Best. v. Eiweiß im Harne 121. Chemie d. Harns 122. Best. d. Fettes in Futterstoffen durch Tierkohle 123. Wertbest. d. Semina Strychni 123. 477. Best. d. Harnstoffs

124. Anw. d. Soldaïni'schen Lsg. zur Invertzuckerbest. 124. Nachw. u. Best. d. Stärke 124. Wie hat sich in dieser Campagne das Pellet'sche Wasser-Digestions-Verfahren bewährt? 125. Best. d. Glyceringehaltes in Rohglycerinen 171. Benedikt's Acetylzahlen 171. Best. v. Furfurol u. Pentaglykosen 172. Best. d. Theïns im Thee 172. Fettanalyse 172. Best. d. Äpfels. im Wein 172. Ggw. v. Antipyrin in eiweifshaltigem Harne 174. Nachw. d. Essigs.-Restes im Antifebrin u. Exalgin 218. $Pb(NO_3)_2$ als neues Klärmittel zu Polarisationszwecken 219. Bienenwachs 220. Best. d. Kaffeïns im Thee 274. Best. d. Rohfaser u. Stärke 275. Verallgemeinerung d. Clerget'schen Methode 276. Best d. Harns. im menschlichen Harn 276. Best. d. Äpfels. u. Weins. im Wein 277. Handels-Unters. d. Melassen 277. Best. d. Äpfels. im Wein 278. Acetylzahlen einiger Fette 279. Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien 279. Best. d. Zuckergehaltes in Rübenschnitten 288°. Best. d. Citronens. in Pflanzenteilen 326. Nachw. u. Best. v. Milch- u. Butters. in Weinen 327. Prüfung d. Cassiaöls 327. Milchfettbest. 476. Entgegnung 476. Best. d. Alkaloïdgehaltes narkotischer Extrakte 477. Zuckerbest. im Blute 478. Kolorimetrische Methode zur Best. v. Tannin 478. Fehlerquelle beim Polarisieren 478. Best. d. Tannins durch Jod 531. Best. d. Morphins im Laudanum 531. Einfl. d. Ranzigwerdens auf d. flüchtigen Säuren d. Butter 566. Best. d. Ameisens. neben Essig- u. Butters. 566. Mafsanalytische Best. d. Glycerins im Wein 611. Butter u. Margarine 676. Milchanalyse 677. Optische Analyse d. Butter 677. Mafsanalytische Best. d. Phenole 678. Menge d. flüchtigen Fettss. in d. Butter 678. Butterfett-Unterss. 722. Best. d. Fettgehaltes d. Milch 723. Zuckerbest. im Blute 794. Mafsanalytische Best. d. Eiweifses im Harn 795. Mafsanalytische Best. d. Chloride im Harn 795. Best. d. freien Alkaloïde 796. Best. d. Harnstoffs 796. Zuckerbest. mit Fehling'scher Lsg. 854. Analyse d. Fette 855. Best. d. Harnstoffs durch Hypobromit 856. Morphin-Bestimmungsmethode 857. Fettbest. in d. Milch 893. Milchfett-Best. 894. Best. v. Phenacetin u. Antifebrin 894. Anwendbarkeit d. kohlensauren Kalkes zur Säurebest. im Magensaft 977. Quantitative Best. d. Acetons 978. Best. v. Campher 1032. Bestimmung d. Fettgehaltes d. Milch 1033. Invertzuckerbest. 1033. Zuckerbest. 1033. Rasche Best. d. Harnstoffs im Urin 1034. Best. d. Fettes in d. Milch 1034. Best. d. Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlsg. 1034. Morphinbest. 1034. Best. d. Theobromins im Natr. Theobromin. — Natr. salicyl. 1035. Best. d. Fettes in d. Milch 1035.

Gerichtliche Analyse.

Unters. 15—20 Jahre alter Blutflecken 612. Vork. v. Arsen in Friedhoferden 858. Beobachtungen auf d. Gebiete d. toxikologischen Chemie 978.

Technische Analyse.

Extractum Malti 125. Wachsunterss. 126. Fettbest. in Seifen 126. Beurteilung gemahlener Gewürze 126. Unters. u. Beurteilung d. Honigs 126. Analyse industrieller Wässer 127. Best. v. Harz nach Gladding's Methode 127. Fälschung d. Leinöls 127. Rotweinfarbe 174. Unters. d. Kaffees u. d. Kaffeesurrogate 221. Unters. v. Kakaopräparaten 280. Unters. v. Kakao u. Schokolade 281. Unters. kalk- u. lichtechter Körperfarben 281. Analyse d. Celluloïds 281. Schlempekohle 282. Unters. u. Beurteilung d. Spirituosen 283. Analyse v. Fleischkonserven 283. 288°. Wertbest. v. Teerpech für Briquettes 288°. Erkennungsmittel v. Pergamentpapier 288°. Metalldurchschnittsproben 288°. Gefärbter Zucker 479. Prüfung v. Ölen u. Fetten 479. 532. 679. 979. Chem. Unterscheidung v. Obst- u. Traubenweinen 532. Rübenunters. 536°. Nachw. v. Verunreinigungen im Alkohol 567. Mafsanalytische Best. d. Säuregehaltes in Ölen 568. Best. d. W.'s in d. Superphosphaten 612. Nachw. fremder Rohphosphate im Thomasschlackenmehl 613. Unters. d. denaturierten Branntweins 614. Einheitliche Untersuchungsmethoden d. Prodd. d. Zuckerfabrikation 614. Erstarrungspunkte verschiedener Talgsorten 678. Best. v. Fuselöl im Spiritus 723. Aus d. analytischen Praxis 775. Wertbest. d. Chlorkalks 776. Entfärbungsvermögen d. Metallsulfide auf d. Unters. künstl. Farbstoffe im Weine 797. Nachw. v. Hopfensurrogaten im Bier 798. Indirekte Extraktbest. im Weine 798. Best. v. Fuselöl im Spiritus 859. Thomasschlackenmehl 859. Seifenunters. 894. Prüfung schwach versilberter Waren 895. Prüfung v. Bienenwachs auf Pflanzenwachs 895. Unters. v. Brauerpech 980. Analyse d. Weinsteine u. Weinhefen 980. Expertise v. gefälschtem u. gebrauchtem Thee 860.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Gase von Kohlenoxyd u. Kohlenwasserstoff zu befreien 32*. Entfernung wss. Feuchtigkeit aus Fleisch etc. 679*.

Apparate.

Zus. v. Kesselstein 174. Kontinuierlich wirkender Montejus ohne Luftverlust 288°. Gerbstoffe in eisernen Gefäßen 494. Wasserpräparation nach Béranger u. Stingl 503. Versuchsstation für Kältemaschinen in München 536°. Regenerierung d. Gases im neuen Siemensofen 536°. Best. d. freien, d. halbgebundenen u. gebundenen Kohlens. im W. 636. Hydrotimetrie 637.

Bergbau.

Schwefelkieslagerstätte 536°. Der österreichische u. bayerische Graphitbergbau 536*. Produktion mineralischer Stoffe in d. Vereinigten Staaten 980.
Zur Schlagwetterfrage 536°.

Metalloïde.

Theorie d. Bleikammerprozesses 928.
Chlordarst. 32*. Fabrikation v. Chlor 494.
Verbesserungen in d. Salpeters.-Fabrikation 724. O. Guttmann's Verbesserungen in d. Salpeters.-Fabrikation 929. Verbesserungen in der Salpetersäure-Fabrikation 981.
Reinigen u. Weichmachen v. W. 32*. Fabrikation v. H_2O_2 174.

Alkalien, Glas, Salze etc.

Darst. v. Kaliumcarbonat 680*.
Ursache d. Irisierens v. Tafelglas 175. Ätzungen auf Glas vermittels photomechanischer Prozesse 504. Erzeugung v. Generator- u. Wassergas 536°. Darst. v. mit Silber belegten Spiegeln 726. Darst. v. Boraxglas 862.
Klassifikation d. Thonwaren 175. Kaolingewinnung 288°. Kupferrote u. geflammte Glasuren für Porzellan 1035.
Darst. v. Natriumsulfat aus Kryolith mittels Gips 776*.
Selen 1036.
Natriumsulfatchlorid 799.
Fabrikation wasserfreier Bariumoxyde 495.
Fabrikation v. Natronalaun 495.

Metallurgie.

Darstellung von Bleiweiß 495.
Ungar. Metallhütte 288°. Vork. d. oolithischen Eisenerze 536°.
Der verbesserte Howell'sche Röstofen 288°. Verbesserung bei d. Dörrung d. Formsalzes 328°. Verbesserte rotierende Röstöfen 536°.
Konst. d. Hochofenschlacken u. Cemente 175. Anw. d. Flußspats in d. Metallurgie 176. Schmelzen d. Eisenerze 532. Davis-Colby'sche Schachtröstofen mit Gasfeuerung. Nach S. G. Valentine 536°. Röstung v. Spateisensteinen 799.
Titan in Hochöfen 177. Bildungstemperaturen d. Hochofenschlacken 178. Aluminium im Gießereibetriebe 328°. Kohlenstoff im Hochofengestelle 328°. Phosphorgehalt d. schmiedbaren Eisens 328°. Reinigung d. Eisens v. Phosphor u. Schwefel 328°. Gichtgase 495. Aluminium im carburierten Eisen 496. Anw. d. Ferroaluminiums 536°. Füllen u. Anblasen eines amerikanischen Hochofens 536°. Eigenschaften d. Gußeisens 536°. Verarbeitung v. Eisenerz im Hochofen 680*. Einfl. d. Aluminiums auf Gußeisen 726.
Studien über d. Martinprozeß 328°. Martinwerk Diósgyör in Ungarn 328°. Vorrichtungen zum Schutze d. Puddlers gg. d. Ofenhitze 536°. Ein neuer Siemensofen 536°.
Darst. v Thomasstahl höherer Härtegrade 328°. Hadfield's Manganstahl 328°. Erzeugung v. Flußeisen 359. Best. d. Härtungstemperaturen 536°. Darst. v. Thomasstahl 536°. Eisen u. Stahl bei höheren Temperaturen 536°. Die kritischen Punkte d. Eisens u. Stahls 536°. Erscheinungen bei d. Stahlerzeugung 862.
Fortschritte in d. Aluminiumfabrikation 178. 496.
Zinkgewinnung in Schachtöfen 328°.
Gewinnung v. Nickel u. Kobalt 680*. Verhüttung v. Nickel- u. Kobalterzen 929.
Feinkorn- u. Schlammaufbereitung 328°.
Kupferindustrie Huelva's 536°.
Metallurgische Beiträge aus Bolivia 368°.
Der heutige Stand der Goldgewinnung 368°. Der Goldchlorationsprozeß v. Thies 368°. Aufbereitung d. Golderze in Californien 536°.
Ternäre Legierungen 533.
Elektrolytische Abscheid. d. Pt 360.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Unterss. v. 6 Bruchsteingattungen aus d.

Steinbrüchen zu Wurzen 368°. Unterss. v. weifsem Sandstein aus einem Steinbruche in Friedersdorf 368°. Unterss. v. weifsem Marmor 368°. Unters. eines Kalkes aus d. Kalkwerk Schulz zu Soetenich 368°.
Fabrikation v. Schlackencement 536°.

Zuckerfabrikation.

Umwandlung d. krystallisierbaren Zuckers in unkrystallisierbaren bei d. Raffinerie 360. Klebstoff aus Kleie 360. Osmosearbeit mit d. Leplay'schen Osmogen 368°. Kontrollapp. in der Zuckerfabrik 536°. Invertzucker in Rohrzuckersäften 568°. Analysen einiger älteren Zucker 568°. Technische Entwickelung der Zuckerindustrie in Österreich 568°. Best. der Aschenbestandteile einiger Elutionsprodd. 637. Vork. u. Entwickelung d. Froschlaichpilzes bei d. Osmose 637. Verhinderung d. Inversion d. Raffinerieslrupe durch Antiseptica 799. Zurückgehen d. Alkalität d. Säfte 800. Anw. d. schwefligen Säure in d. Zuckerindustrie 801. Fluorscheidung 929. Fluorscheideverfahren 930.
Fabrikation v. Reisstärke 930. 1037.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Essenzen, Verstärkung spirituöser Getränke 179. 638. Wert d. Fluorwasserstoffs. u. der Fluorverbb. als Antiseptika in der Brennerei 498. Furfurol in d. käuflichen Alkoholen 498. Kognak, Rum u. Arak 637. Anw. von Flufss. in der Melassebrennerei zu Unseburg 639. Darst. v. Branntwein aus Wachholderbeeren 639. Wert d. Flufss., Kieselfluorwasserstoffs., neutraler u. saurer schwefligsaurer Salze zur Vergärung von Dickmaischen 726. Fuselgehalt v. Branntweinen d. Kleinbetriebes 802. Fluorwasserstoffverfahren in d. Branntweinbrennerei 803. Darst. rumartiger Prodd. 803.

Wein.

Natürlicher Farbstoff d. Weins 181. Das Bouquet d. Weine u. Branntweine 181. Das Bouquet d. gegorenen Getränke 181. Rechtsdrehende Weine 182. Darst. der Weinhefe 247. 804. Unters. russischer Weine 361. Grenzzahlen u. Essigstich 361. Berechnung des für Schaumwein nötigen Zuckers 499. App. zur Darst. reiner Hefe 499. Das Bouquet d. Weine 640. Zus. gallisierter Weine 726. Darst. v. Schaumwein 776*. Ersetzung d. Gipsens von Wein durch Zuckerkalk 862. Verbindungsart d. Schwefels. in d. gegipsten Weinen 931. Weinanalysen 983. Kupfersaccharat 1039.

Bier.

Zus. v. Würze u. Bier 182. 183. Wirkg. d. Mineralss. auf d. Saccharifikation 183. 499. 805. Einfl. d. Keimung auf d. Bestandteile d. Gerste 184. Behandlung d. Würze mit der Zentrifuge 184. Reine Hefe u. Gärung 184. Pasteurisierungsapp. für Bier 190*. Der relative Wert d. Malzes 361. Scheinbare Zunahme d. Dextringehalts in Bierwürzen während d. Gärung 861. 863. Keimungswärme des Malzes 362. Die Bierbrauerei mit Berücksichtigung ihrer Verhältnisse in d. letzten Jahren 368°. Veränderungen d. Maischprozesses 368°. Bedeutung d. Nitrate in d. Brauerei 534. Einrichtung zur Sammlung der bei d. Bierbereitung entweichenden Kohlens. 568°. Südverss. mit Patentfarbmalz 728. Reinhefe in Amerika 803. Salvator-Saison 803. Stickstofffreie Extraktstoffe in d. Gerste, bez. im Malze u. im Biere 804. Filtration der Grünmalz- u. Maiswürze durch das Chamberland'sche Filter 805.

Andere.

Verarbeitung v. Petroleum 368*.

Organische Präparate.

Färberei.

Theorie d. Färbeprozesses 1039.

Bleichen.

Chem. Vorgänge bei d. Hypochloritbleiche 185. Bleichen der Textilfasern durch Natriumhydrosulfit 363. Elektrolytische Darst. v. unterchlorigsaurem Natron 776*. Einw. von Anilin auf weifs gebleichte Baumwolle 805. Erzeugung v. Mustern auf Geweben 808*. Bleichen v. Baumwolle, Wolle u. Tussahseide mit Wasserstoffsuperoxyd 863.

Teerfarbstoffe.

Cyclamin 185. Darst. v. Disazofarbstoffen aus Diamidodibenzylbenzydin u. Diamidodibenzyltolidin 190*. Darst. gemischter Azofarbstoffe aus Azoxyanilin u. Azoxytoluidin 191*. Darst. direkt färbender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd 191*. Darst. direkt färbender Azofarbstoffe aus d. Benzidinsulfondisulfos. 191*. Darst. echter Diazofarbstoffe für Druck und Färberei 191*. Darst. von wasserlöslichen Diazoamidoverbb. 191*. Darst. v. basischen Farbstoffen aus d.

Gruppe der m-Amidophenolbenzeïns 191*. 864*. Darst. von Bismarckbraunsulfoss. 223*. Darst. v. Pikrins. aus rohen Phenolen 225*. Darst. einer Sulfo-α-oxynaphtoës. u. v. Azofarbstoffen mittels ders. 224*. Darst. gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin u. Dehydrothioxylidin 287*. Darst. v. Bernsteins.-Rhodaminen 287*. Darst. eines beizenfärbenden Farbstoffes aus Blauholzextrakt 288*. Diaminschwarz auf Baumwolle 806. Darst. violetter bis blauvioletter substantiver Azofarbstoffe aus 1-8-Dioxynaptalin 864*. Darst. eines gelben Acridinfarbstoffes 864*. Darst. v. Acetyläthylenphenylhydrazin u. Äthylenphenylhydrazinbernsteins. 864* Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe aus Phtaleïnen 864*. Darst. von Diamidophenyltolyl 896*. Darst. einer Naphtosultonsulfos. 896*. Darst. v. Baumwolle ohne Anw. v. Beizmitteln färbenden Azofarbstoffen 896*. Darst. violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe v. Azofarbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin 936*. Darst. v. orangegelben Farbstoffen 936*. Darst. v. Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim936*. Darst. v. gaschwefelten Kondensationsprodd. d. p-Toluidins 936*. Darst. schwarzfärbender Azofarbstoffe 1016.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Farbholzextrakte 416°. Farbholzextraktfabrikation 416°. Wertbest. d. Farbholzextrakte 616°. Flavin 806.

Mineralfarben.

Violetter Farbstoff aus Gasreinigungsmasse od. Leuchtgas 185. Zur Geschichte d. Ultramarins 616. Wertbest. von Eisenmennige 807.

Anstrichfarben und Lacke.

Photographie.

Salzsaures Hydroxylamin u. Wiedergewinnung d. Silbers aus photographischen Rückständen 284. 363. Verwendung v. Formaldehyd zur Darst. lichtempfindlicher Schichten 288*. Ein neues Aktinometer 364. Chemische Unterss. u. Best. d. Empfindlichkeit photographischer Platten 365. Wiederherstellung braun gewordenen Eikonogens 807. Direkte Darst. von Diapositiven durch Entwicklung 983. Neues photographisches Verfahren 984.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Steinkohlen in Südost-England 416°. Selbstentzündung d. Steinkohlen 416°. Torflager v. Edensee 616°.

Petroleum.

Erdöltrübung 808. Bildg. d. Erdöles 808. Ägyptisches Erdöl 932.

Kohlenprodukte.

Phenol u. Pyridin im Braunkohlenteer 285. Darst. v. Sulfoss. aus v. Phenolen befreiten Teerkohlenwasserstoffen 368°. Kohlenaufbereitung u. Verkohlung im Saargebiete 416°. Mineralöl- u. Paraffinfabriken d. Riebeck'schen Montanwerke bei Halle 640°. Verfahren am Teeröle vollständig in wss. Lsg. zu bringen 896*.

Gasfabrikation.

Einfacher App. zur Darst. v. Leuchtgas 367. Die chem. Vorgänge beim Dinsmore-Prozefs der Gasbereitung 367. Schachtofen zur Darst. v. Heiz- u. Leuchtgas 480°. Der Langen-Lur'sche einschenklige Druckmesser 480°. Fabrikation v. Chlorammonium 480°. Neuer App. zu kontinuierlicher gleichzeitiger Erzeugung v. Generator- u. Wassergas 480°. Reinigungsmassen für Leuchtgas 500. Cyan in d. Gasfabrikation 500. 531. Darst. v. H u. CO 501. Darst. v. Wassergas 501. Wassergas für Beleuchtung sonst u. jetzt 640°.

Heizung.

Unverbrannte Gase in Gasöfen u. anderen Brennern 932.

Beleuchtung.

Naphtalichte 501.

Zünd- und Sprengstoffe.

Sprenggelatine u. andere Explosivstoffe 286. Gekörntes rauchloses Schiefspulver 416*. Darst. v. Nitroglycerin 416*. Best. d. Entzündungstemperatur v. Sprengstoffen 480°. Anw. d. bleisauren Kalks 933. Schutzmafsregeln bei Darst. d. Nitroglycerins 933.

Fette und Seifen.

Best. d. spez. Gew. v. Wachsarten, Harzen u. harten Fetten 502. Bleichen v. Bienenwachs 934.

Best. d. Kältepunktes u. Flammenpunktes v. Schmierölen 480°. Mineral-Schmieröl-Fabrikation 680°. Neuerung an Schmiermitteln 935*.

Faserstoffe.

Kunstwolle 680°.

Fabrikation v. künstl. Seide 285. Farbstoffe d. gelben Seide 934.

Entwässern v. nitrierter Cellulose 31*. Aschengehalt verschiedener Papierrohstoffe 186. Adansonia-Papier 186. Verhalten v. Holz u. Cellulose gg. erhöhte Temperatur u. erhöhten Druck bei Ggw. v. Natronlauge 187. Sulfitlauge 188. Einfl. d. Dicke auf d. Festigkeitseigenschaften v. Papier 480°. Unterscheidung d. Harzöle erster u. zweiter Destillation 502.

Harze und ätherische Öle.

Spez. Gew. d. Harzöle u. d. Terpentinöles 188. Widerstand d. Öle u. Harze gg. d. Eindringen d. Feuchtigkeit 503. Vulkanisieren u. Verderben v. Kautschuk 935.

Leder und Gerberei.

Gewinnung reiner Gallusgerbs. 31*. Fabrikation entfärbter Gerbstoffe 189. Enthaarung v. Häuten in d. Sohllederfabrikation 189. Fälschung d. Leders durch Glykose 935.

Verschiedenes.

Säurefreie Wichse 936*.

Statistisches.

Vork. u. Produktion v. Zinn, Nickel, Platin u. Quecksilber auf d. Erde 680°.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Chemischen Central-Blatt.

1890 Band II. **No. 1.** **2. Juli.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Grätz, *Über Elektrizitätsleitung fester und geschmolzener Salze.* Die bisherigen, wenig zahlreichen Versuche über diesen Gegenstand sind vom Vf. in sehr wünschenswerter Weise ergänzt worden, indem die Salze $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $PbCl_2$, ZnJ_2, $ZnCl_2$, KNO_3, $SnCl_2$ in einem Porzellangefäfs, welches in einem Sandbade auf beliebige Temperatur gebracht werden konnte, unter gleichzeitiger Temperaturmessung mittels Thermoelement auf ihr Leitungsvermögen nach der Wechselstrommethode untersucht wurden. Beim E. der angeführten Körper, welcher bez. zu 538, 585, 404, 520, 450, 262, 336, 250° gefunden wurde, liefs sich nur in wenigen Fällen eine wesentliche Änderung in der Gröfse oder im Gange des Leitungsvermögens nachweisen; bei anderen Salzen tritt eine rapide Änderung schon unterhalb des E. auf, und zwar bei verschiedenen Salzen verschieden tief unterhalb desselben. Bei einer dritten Gruppe schliefslich findet überhaupt keine rapide Änderung statt. Da jede elektrolytische Leitung im Sinne der CLAUSIUS'schen, von ARRHENIUS ausgebildeten Dissociationstheorie die Existenz freier Ionen notwendig voraussetzt, so mufs man solche also auch in den geschmolzenen und sogar auch in den festen Salzen vorhanden annehmen; der Grad der Dissociaton läfst sich freilich noch nicht ermitteln, da die Leitungsfähigkeit bekanntlich durch das Prod. der beiden Faktoren Dissociationsprodd. und Beweglichkeit gegeben ist, von denen der letztere zur Zeit noch völlig unbekannt ist. (W. **40**. 18—35. 1/5. [Februar.] München.) NERNST.

Clarence L. Speyers, *Die elektromotorische Kraft von Metallsalzen.* Die Unterss. wurden in der Absicht unternommen, durch sie auf gewisse chemische Verhältnisse ein ähnliches Licht zu werfen, wie dies durch OSTWALD's Unterss. über die Leitungsfähigkeit von Lagg. geschehen ist. — Als Pole dienten Zinkamalgam u. Quecksilber, als Fll. Lagg. von HCl, HNO_3, H_2SO_4, Essigsäure und deren Zinksalzen. Ausgegangen wurde von Lagg., die ein Grammäquivalent im Liter enthielten, u. die Verd. erfolgte nach Potenzen von zwei bis zu ein Grammäquivalent in 1024 Litern. Die elektromotorische Kraft nimmt mit der Verd. wenig zu; die molekulare elektromotorische Kraft nimmt also sehr stark mit der Verd. zu. HCl hat einen weit geringeren Wert als die drei anderen einander ziemlich ähnlich sich verhaltenden Säuren. Die elektromotorische Kraft von Mischungen gleicher Äquivalente HCl mit einer der drei anderen Säuren ist nicht das Mittel, sondern hat einen dem der HCl sehr nahestehenden Wert. Auch von den Zinksalzen der drei Säuren übt das Chlorid die geringste elektromotorische Kraft aus, u. in Mischungen des Chlorids mit einem anderen Salze sind die Werte denen des Chlorids sehr nahe. Die elektromotorische Kraft des Systems $^1/_2ZnR + HR'$ ist annähernd die nämliche wie die des Systems $^1/_2ZnR' + HR$. (AmCh. **12**. 254—61. Febr. Univ. of Missouri. Columbia.) BODL.

J. L. Soret u. **Albert Rilliet**, *Über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen der Fettreihe.* Bei den Alkoholen zeigte sich eine grofse Durchsichtigkeit und keine deutlichen Unterschiede in der Durchsichtigkeit der verschiedenen Alkohole. Minimale Verunreinigungen beeinflussen die Durchsichtigkeit in sehr erheblichem Grade. Die Aldehyde verhalten sich ganz analog den Ketonen. Die letzteren zeigen ein Minimum der Durchsichtigkeit bei der Linie 17

u. einige ein Maximum bei 26. Der Aldehyd absorbiert fast vollständig alle Strahlen von der Linie $\lambda = 346{,}6$ bis zum Ende des Spektrums. Von den einfachen Äthern bewirkt bei gleichem elektronegativen Radikal (J, Br, Cl) die Substitution eines Alkyls durch ein anderes keine grofse Änderung der Durchsichtigkeit; wird das Alkyl durch ein Alkalimetall ersetzt, so wird die Durchsichtigkeit erheblich gröfser. Von den Alkylhalogenverbb. absorbieren die Jodide am stärksten, die Chloride am schwächsten. Bei den Fettsäuren und den gemischten Äthern waren keine sicheren Schlüsse zu ziehen, weil die Präparate schwer in der nötigen Reinheit dargestellt werden konnten. Von den stark absorbierenden Substanzen zeigen auch die Dämpfe merkliche Absorption. Den von HARTLEY und HUNTINGTON gezogenen Schlufs, dafs bei den Gliedern einer homologen Reihe die Absorption mit der Kompliziertheit des Alkyls wächst, vermögen die Vff. nicht zu bestätigen. Wird ein absorbierender Körper in einer durchsichtigen Fl. gel., so ist die Absorption der Konzentration nicht proportional. (AGen. [3.] **23**. 3; NRd. **5**. 266—68.) BODL.

C. M. Guldberg, *Über die Gesetze der Molekularvolume und Siedepunkte.* Nach der Theorie des fl. Aggregatzustandes von VAN DER WAALS ist die übliche Vergleichung der Molekularvolume bei der Siedetemperatur nicht die rationelle; ein allgemeingiltiges Gesetz ist nur bei Vergleich der Stoffe in übereinstimmenden Zuständen zu erwarten, bei denen Druck, Volum und Temperatur in Teilen ihrer kritischen Werte gemessen werden. Eine Zusammenstellung des Vf's., in welcher für eine grofse Anzahl Substanzen (Alkohole, organ. Säuren, Ester, O, N, SO_2 etc.) die absol. Siede- u. die kritischen Temperaturen miteinander verglichen werden, zeigt eine auffallende Konstanz des Verhältnisses beider Gröfsen; es schwankte letzteres innerhalb der Grenzen 0,6 u. 0,7 u. entfernt sich gröfstenteils nur wenig von dem Mittelwerte $^2/_3$. Da das Molekularvolum mit der Temperatur sich nicht sehr bedeutend ändert, so befindet es sich bei der Siedetemperatur nahe in übereinstimmenden Zuständen.

Vf. entwickelt ferner einige näherungsweise giltige Formeln, welche mit Hilfe der Siedetemperatur den kritischen Druck u. Temperatur berechnen lassen, falls das kritische Molekularvolum bekannt ist. Unter der Annahme, dafs für letzteres das SCHRÖDER'sche Sterengesetz giltig ist, ergeben sich für den kritischen Druck p_1 die Beziehungen:

$$p_1 = 1{,}34\,\frac{T_1}{n+2} = 1{,}34\,\frac{T}{n+2}\,(1 + {}^1/_3 \log p_1).$$

Darin bedeutet T_1 u. T kritische und Siedetemperatur und n die Anzahl der Steren des betreffenden Körpers.

Die für die Siedepunkte beobachteten Regelmäfsigkeiten lassen sich unter der in den meisten Fällen erfüllten Annahme, dafs der gesättigte Dampf unter dem Drucke einer Atmosphäre den Gasgesetzen gehorcht, auf den Satz zurückführen, dafs der Siedepunkt in absoluter Zählung ein Mafs für das Molekularvolum des gesättigten Dampfes beim Druck einer Atmosphäre darstellt. Für Fll., deren kritische Drucke nicht sehr verschieden sind, ist das Verhältnis zweier, auf gleichen Druck bezogener Siedetemperaturen konstant. (ZP. **5**. 374—82. 29/4.) NERNST.

Heinrich Georg Bethmann, *Über die Affinitätsgröfsen einiger organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben.* In Fortsetzung von OSTWALD's Untersuchungen (**89**. I. 662. 774; **89**. II. 14) hat Vf. folgende Affinitätskonstanten k gemessen.

Substituierte Benzoësäuren.

	k		k
mm-Dinitrobenzoësäure . . .	0,162	mm-Diamidobenzoësäure . . .	0,00048
m-Amidometanitrobenzoësäure	0,0210	m-Jodbenzoësäure	0,0163

	k		k
o-Chlor-m-nitrobenzoësäure	0,65	Uvitinsäure	0,030
p-Chlor-m-nitrobenzoësäure	0,046	α-Naphtoësäure	0,0204
o-Chlor-p-nitrobenzoësäure	1,03	β-Naphtoësäure	0,0068
p-Chlor-o-nitrobenzoësäure	1,00	α-(labile) Dihydro-α-naphtoësäure	0,0114
a-m-Chlor-o-nitrobenzoësäure	1,52	β-(stabile) Dihydro-α-naphtoësäure	0,0081
Nitrovanillinsäure	0,0120	Tetrahydro-α-naphtoësäure	0,00445
Nitroveratrumsäure	0,36		
Nitrocuminsäure	0,0215		
Mesytilensäure	0,0048		

Zweibasische Säuren.

	k		k
Korksäure	0,00311	Tetramethylbernsteinsäure	0,0314
Azelainsäure	0,00296	α-symmetr. Äthylmethylbernsteinsäure	0,0198
Propylmalonsäure	0,113	β-symmetr. d°	0,0210
Isopropylmalonsäure	0,127	α-Methylglutarsäure	0,0054
Äthylmethylmalonsäure	0,167	α-symm. Dimethylglutarsäure	0,0053
Malonsäure	0,171	β-symm. Dimethylglutarsäure	0,0055
Äthylbernsteinsäure	0,0086	α-symm. Diäthylglutarsäure	0,0055
Asymmetr. Dimethylbernsteinsäure	0,0082	Symmetr. Dimethyladipinsäure (jetzt Trimethylglutars. **90**. I. 581)	0,00348
Symmetr. Dimethylbernsteins.	0,0204		

Pyridin und Thiazolabkömmlinge.

	k		k
Cinchomeronäthylestersäure	0,049	Mesomethylthiazol-α-methyl-β-carbonäure	0,0125
Cinchomeronmethylestersäure	0,033	Mesomethylthiazolcarbonsäure	7
Thiazol-α-methyl-β-carbonsäure	0,039		

Ferner ermittelte Vf. die Konstante der Benzilsäure zu 0,092. Auf die zahlreichen, mehr oder minder sicheren Schlufsfolgerungen, welche sich aus obigen Zahlen für die Konstitution der betr. Säuren ziehen lassen, kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden. (ZP. **5**. 385—422. 23/5. II. Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

F. M. Raoult u. **A. Recoura**, *Dampfspannung essigsaurer Lösungen.* (ZP. **5**. 423—25. — C. **90**. I. 658). In einer Bemerkung dazu weist VAN'T HOFF nach, dafs die von den Vff. gefundenen Zahlenwerte sich aus seiner Theorie der Lgg. vorhersehen liefsen, worauf auch schon in dem betr. Ref. aufmerksam gemacht wurde. (ZP. **5**. 425—26.) NERNST.

M. Le Blanc, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Amalgame.* In einem zweischenkligen, mit eingeschmolzenen Platindrähten versehenen Glasrohre wurde mittels der bekannten Stimmgabelmethode die Polarisation von Lgg. zwischen aus reinem Quecksilber und Zinkamalgam gebildeten Elektroden bestimmt, wobei die Messung der elektromotorischen Gegenkraft mittels Kapillarelektrometer und Kompensation durch eine bekannte Potentialdifferenz erfolgte. Der polarisierende Strom flofs in der Zelle stets vom Amalgam zum Quecksilber; durch die Elektrolyse verwandelt sich daher letzteres in das Amalgam des in dem Salze enthaltenen Metalles u. die Polarisation ist infolge dessen gleich der Potentialdifferenz zwischen jenem u. Zinkamalgam, was direkte Verss. bestätigten. Es wurde auf diesem Wege die Potentialdifferenz zwischen Zinkamalgam einerseits und den Amalgamen von Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba zu bez. 1,070, 1,095, 1,265, 1,080, 1,130, 1,105, 0,900 Volt gefunden. Die Metalle wurden sämtlich in Form ihrer Chloride in normaler wss. Lsg. angewandt. Einen ganz anderen Wert lieferte Salzsäure, nämlich 0,150 Volt.

Diese Beobachtungsresultate lassen sich nun zu Schlüssen über die bei der Polarisation von Salmiaklsg. zu erwartenden Erscheinungen verwerten. Bildet sich thatsächlich bei der Elektrolyse unter den angegebenen Versuchsbedingungen *Ammoniumamalgam*, so ist eine denen der Metalle nahestehende Polarisation zu erwarten; zerfällt das Ion NH_4 hingegen in H und NH_3, so wird die Spannung von der bei der Elektrolyse von Salzsäure beobachteten nicht sehr verschieden sein. Nun lieferten nicht nur Lsgg. von Salmiak, sondern auch diejenigen der Chlorhydrate von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin. Äthylamin, Diäthylamin und Tetramethylamin Polarisationen von etwa einem Volt; abweichend verhielt sich nur Triäthylaminchlorhydratlsg., wo die Spannung nur 0,55 Volt betrug. Es sind hiernach das Radikal NH_4 sowie die Radikale der untersuchten Ammoniumverbb. (mit Ausnahme des Triäthylammoniums) als im Quecksilber gelöst wirklich bestehend zu erachten. Dafs auch nach Unterbrechung des Primärstromes die Potentialdifferenz längere Zeit auf ihrer Höhe verbleibt, spricht ebenfalls entschieden für die Existenz der neuen Amalgame. (ZP. **5**. 467—80. 23/5.) NERNST.

Berthelot, *Tierische Wärme und Bildungs- und Verbrennungswärme des Harnstoffes.* (An. [6.] **20**. 177—202. — C. **90**. I. 79. 170. 954.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

L. Gattermann und **W. Hausknecht**, *Untersuchungen über den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.* Die Vff. stellten den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff aus Phosphorcalcium und W. dar. Sie fanden den Gehalt an H, durch Verbrennung mit Bleichromat, entsprechend der Formel PH_2, eine direkte P-Bestimmung gelang in keiner Weise. THÉNARD's Vers., wonach die Verb. im Lichte nach $5PH_2 = P_2H + 3PH_3$ in festen u. gasförmigen Phosphorwasserstoff zerfällt, wurde so wiederholt, dafs auch die quantitative Bestimmung der festen Substanz gelang. Verss. zur Best. der DD. hatten keinen Erfolg, die Vff. halten aber die Formel P_2H_4 für wahrscheinlich; Best. des K. ergab 57—58° bei 735 mm, D_{16}. wurde 1,016, D_{12}. 1,007 gefunden. Zur Darst. des Phosphorcalciums erhitzen die Vff. in einem auf feuerfester Unterlage stehenden hessischen Tiegel ca. 500 g Kalk durch Holzkohlen zur mittleren Rotglut. Durch eine eiserne Röhre, deren unteres Ende etwa 2 cm vom Tiegelboden entfernt bleibt und in deren oberes Ende mittels Asbestdichtung ein Glasrohr eingesetzt ist, trägt man 350—400 g P in gut abgetrockneten Stücken von je etwa 15 g in den Kalk ein. Der Phosphor darf während der ersten zwei Drittel der Operation nicht aus dem Tiegel herausbrennen; tritt kontinuierliche Verbrennung ein, so ist die Rk. beendet. Der Tiegel ist mit einem eisernen Deckel, der Ofen mit einem aus

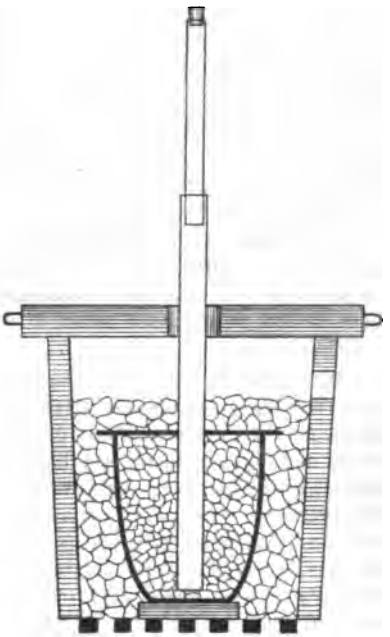


Fig. 1.

zwei Hälften bestehenden feuerfesten Deckel versehen. Auf die Darst. des Phosphorwasserstoffes soll hier nicht näher eingegangen werden, da die aufserordentliche Gefährlichkeit der Verb. genaues Einhalten aller Vorsichtsmafsregeln bedingt, diese aber nicht wohl im Auszuge wiederzugeben sind. (B. **23**. 1174—90. 12/5. [23/4.] Heidelb. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Hautefeuille u. **A. Perrey**, *Krystallisation von Aluminiumoxyd und anderer Oxyde in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.* Unter atmosphärischem Drucke ist Chlorwasserstoffgas bei höherer Temperatur ohne Einw. auf Thonerde, Zirkon oder Titansäure. In HCl-Gas, welches unter dem Drucke von 3 Atmosphären steht, verwandelt sich Thonerde, welche durch Zers. des Oxalats erhalten ist, noch unter Rotglut in Korund, amorphe Titansäure krystallisiert in der Form des Anatas, und Zirkonerde in rhombischen Tafeln. Auch unter atmosphärischem Drucke ist HCl bei derselben Temperatur ein wirksames Mineralisationsagens für die nämlichen Oxyde, wenn man ihr statt der Oxyde zersetzbare Salze derselben darbietet, z. B. das Hydrocarbonat, Oxalat, Sulfat von Aluminium, Titansäuresulfat. (Cr. **110**. 1038. [19/5.*].) SACHSSE.

A. Recoura, *Isomere Zustände des Chromsesquibromids.* Die Salze des Chromsesquioxyds können im gelösten Zustande in zwei Modifikationen als violette und grüne Salze bestehen, indes hat Verf. früher gezeigt (**86**. 293. 294. 418. 419), dafs speziell das Chromsesquichlorid in seiner violetten Modifikation noch einmal in zwei bestimmten Modifikationen bestehen kann, welche sich in ihren Eigenschaften deutlich unterscheiden, aber das Gemeinsame haben, dafs das aus ihren Lagg. gefällte Chromoxyd identisch und das den violetten Chromoxydsalzen entsprechende Oxyd ist. Vf. will nun untersuchen, ob sich dieses besondere Verhalten bei dem Chromsesquibromid wiederfindet. Man erhält das grüne Chromsesquibromid, indem man eine gesättigte Chromsäurelsg. mit einem grofsen Überschusse von HBr vermischt, wobei sich reichlich Br entwickelt. Die HBr enthaltende Lsg. wird in der Wärme eingedampft, wodurch man nach Erkalten schöne grüne Nadeln erhält, welche die Zus. $Cr_2Br_6.12HO$ haben, und welche aufserordentlich zerfliefslich sind. In W. ist die Verb. sehr leicht und unter schwacher Wärmeentwickelung l. 1 Mol. $Cr_2Br_6.12HO$ entwickelt mit 500 H 0,68 cal., auch in A. l., in Ä. unl. Mit der Lsg. des im festen Zustande unveränderlichen Körpers beginnt sofort eine Farbenänderung, die Farbe wird zunächst blau, nach 24 Stunden violett. Erhitzt man die Lsg. des grünen Salzes zum Sieden, so wird ihre Farbe sofort blau und behält dieselbe, solange Siedetemperatur herrscht, beim Erkalten wird sie violett. Fällt man die grüne Lsg. mit der äquivalenten Alkalimenge, und l. man das gefällte Chromoxyd sofort in der äqu. Menge HBr auf, so erhält man ebenfalls eine violette Lsg.

Vf. hat nun die Wärmemengen gemessen, welche sich bei der Zers. von Cr_2Br_6 gelöst mit 3NaO gelöst entwickelte. Das hierbei gefällte Cr_2O_3 entspricht stets dem Cr_2O_3 der violetten Chromsalze, einerlei, welcher auch der Zustand des angewandten Chromsalzes ist. Die grüne Lsg., in dem Augenblicke zers., wo sie sich gebildet hat, entwickelt 33.1 cal., in den folgenden Stunden nimmt diese Wärmeentwickelung ab und erreicht endlich, wenn die Lsg. violett geworden ist, den Wert von 21,6 cal., der nunmehr unveränderlich ist. Die violetten Lagg., welche man nach den beiden erwähnten Verfahren (Einw. von Wärme oder Lsg. des Chromsesquioxyds in HBr) erhält, entwickeln beide dieselbe Wärmemenge von 21,6 cal., sie sind also identisch mit der violetten Fl., die aus der spontanen Veränderung der grünen Lsg. hervorgeht. Die Umwandlung der grünen unbeständigen Form $Cr_2O_3.12HO$ in die violette beständige Form ist somit begleitet von einer Wärmeentwickelung von 33,1—21,6 = 11,5 cal. Welche Natur diese violette Endform des Prozesses hat, will Verf. später zeigen. (Cr. **110**. 1029—32. [19/5.*].) SACHSSE.

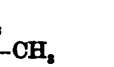
M. Lachaud und **C. Lepierre**, *Neue Doppelchromate.* Durch Einw. von geschmolzenem Kaliumnitrat auf Bleichromat erhielten LIEBIG u. WÖHLER ein basisches Bleichromat $CrO_4Pb.PbO$. Vff. haben diese Beobachtung fortgesetzt und erweitert. Aufser diesem von LIEBIG und WÖHLER erhaltenen ziegelroten Prod. erhielten Vff. bei dem Vers. noch einen zitronengelben und einen orangefarbenen Körper, welche sich durch Dekantieren unter Benutzung ihres verschiedenen D. trennen liefsen. Der gelbe Körper krystallisiert in hexagonalen Tafeln u. ist $PbCrO_4.K_2CrO_4$. Man kann die Verb. auch synthetisch darstellen, indem man dem Nitratbade aufser Bleichromat noch Kaliumchromat in geeigneten Verhältnissen zusetzt. Der ebenfalls krystallisierende orangefarbene Körper ist $PbCrO_4.K_2CrO_4.2PbO$. Wiederholt man die Verss. statt mit K-Nitrat mit Na-Nitrat, so erhält man ganz entsprechende Resultate. Aufser dem roten basischen Bleichromat entsteht noch das gelbe $PbCrO_4.Na_2CrO_4$ und das orangefarbene $PbCrO_4.Na_2CrO_4.2PbO$. Aufser diesen erhielten Vff. noch auf entsprechende Weise ein Lithiumsalz von der Zus. $PbCrO_4.Li_2CrO_4$. (Cr. **110**. 1035—38. [19/5.*].) SACHSSE.

G. Rousseau, *Krystallisiertes Eisenoxychloridhydrat.* Verd. Eisenchloridlsgg. werden durch Einw. von Wärme in kolloidales Sesquioxyd und HCl zers., wobei die Temperatur nach KREKE abhängt von der Verd. der Lsg. Lsgg., welche mehr als 4% Fe_2Cl_6 enthalten, diisociieren sich erst über 100° u. bilden zuerst ein kolloidales Hydrat, dann ein amorphes Oxychlorid, welches durch noch höhere Wärme sich in wasserfreies Oxyd umwandelt. Die Unterss. von KREKE bezogen sich nur auf Lsgg., deren Gehalt an Eisenchlorid 30% nicht überschritt. Es schien dem Vf. nicht unmöglich, dafs unter Anwendung konz. Lsgg. vielleicht krystallisierte Oxychloride oder Hydrate erhalten werden konnten, und er unterwarf daher Lsgg. von 30 bis 85% Fe_2Cl_6 in geschlossenen Röhren der Einw. von Wärme. Solange die Konzentration unter 80% bleibt, erhält man nur amorphe Niederschläge, über dieser Grenze bemerkt man zwischen 160 u. 180° die Bild. von Krystallen eines Oxychlorids, welche sich sehr leicht in HCl l., und weil aus diesem Grunde leicht die umgekehrte Rk. eintreten mufs, nur in Spuren auftreten können. Sättigt man aber die HCl mit dem Carbonat einer alkal. Erde, so erhält man einen reichlicheren Nd. des krystallisierten Oxychlorides. Da indes durch den Absatz dieses Oxychlorides der Gehalt der Lsg. an Fe_2Cl_6 unter 80% sinkt, so verhält sich die Lsg. nunmehr wie eine verd. Lsg. u. setzt amorphes Eisenoxydhydrat ab.

Unter günstigen Umständen und mit der nötigen Vorsicht erhält man indes eine hinreichende Menge des Oxychlorides. Dasselbe hat die Formel $Fe_2Cl_6.2Fe_2O_3.3HO$ und bildet orthorhombische Prismen von rotbrauner Farbe und lebhaftem Glanze. In Berührung mit sd. W. erleiden die Krystalle eine merkwürdige Umwandlung, welche BÉCHAMP schon für das l. Oxychlorid, $Fe_2Cl_6.5Fe_2O_3$, beobachtet hat. Sie verlieren nach und nach alles Cl als HCl und verwandeln sich, ohne die Krystallform zu verlieren, in ein Eisenoxydhydrat von der Zus. des Göthits um. Die Umwandlung ist nach etwa 120stünd. Erhitzen auf 100° vollständig, wobei man etwas Marmor zusetzt, um die Einw. der frei werdenden HCl auf das Prod. zu verhindern. Das so erhaltene Eisenoxydhydrat ist bernsteinfarbig, hat aber sonst alle Eigenschaften des Oxychlorides, aus dem es hervorgegangen, beide Substanzen sind isomorph. Die von FOUQUÉ ausgeführte optisch krystallographische Unters. des krystallisierten Eisenoxydhydrates zeigte, dafs dasselbe in demselben Systeme krystallisiert, wie der Göthit, von dem es sich aber optisch unterscheidet, so dafs das künstliche Prod. eine dimorphe Varietät des natürlichen bildet. Erhitzt man sehr konz. Eisenchloridlsgg. bei Ggw. eines Carbonates einer alkal. Erde auf mehr als 220°, so entsteht eine Reihe von krystallisierten Oxychloriden, die Vf. später beschreiben will. (Cr. **110**. 1032—35. [19/5.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

P. Genvresse, *Einw. der Aldehyde auf Acetylaceton.* Sättigt man ein Gemenge von gleichen Molekülen des gewöhnlichen Aldehyds mit Acetylaceton mit trockner Salzsäure, oder erhitzt man in geschlossenen Gefäßen dieses Gemenge mit Essigsäureanhydrid, so erhält man zwei Verbb., von denen die eine unter gewöhnlichem Drucke bei 195—197°, die andere bei 305—310° sd. Die erstere hat die empirische Formel $C_7H_{10}O_2$, sie fixiert zwei Brom Atome, und verbindet sich unter Elimination von 2 Mol. W. mit 1 Mol. Phenylhydrazin. Die wahrscheinliche rationelle Formel der Verb. ist daher die beistehende. Die Analyse der zweiten Verb. führte zu C_5H_6O oder einem Multiplum derselben, es ist also ein Kondensationsprod. des Acetylacetons mit Elimination von 1 Mol. W. Erhitzt man Acetylaceton mit Valeral u. Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 225°, so erhält man eine Verb. von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$. (BPar. [3.] **3**. 674—75. [25/4.*].) SACHSSE.



Robert Behrend und **Karl Leuchs**, *Über Alkylderivate des Hydroxylamins. (Erste Mitteilung.)* Nach der strukturchemischen Hypothese giebt es für dasselbe. Alkyl fünf Verbb. mit Hydroxylamin u. zwar α-Verbb. bei Substitution des Hydroxylwasserstoffs und β-Verbb. bei Substitution der übrigen Wasserstoffatome:

H_2NOR	RHNOH	RHNOR	R_2NOH	R_2NOR
α-Monalkyl-	β-Monalkyl-	α-Dialkyl-	β-Dialkyl-	Trialkyl-Hydroxylamin.

Noch nicht bekannt waren die β-Monalkyl- u. α-Dialkylderivate, von welchen Vff. die Benzylderivate darstellten. 1. *α-Benzylhydroxylamin*, $H_2NOC_7H_7$ (K. 118 bis 119° bei 30 mm, mit Wasserdämpfen flüchtiges, farbloses Öl); das Chlorhydrat wird durch W. nicht zers.; wird durch Benzylchlorid leicht in α-Dibenzylhydroxylamin und Tribenzylhydroxylamin übergeführt; liefert bei der Spaltung mit Salzsäure Hydroxylamin; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; wird nach JANNY durch Spaltung von Benzylacetoxim mit Salzsäure dargestellt, wobei nach Vffn. kurzes Frhitzen (10 bis 15 Minuten), innige Berührung der Ingredienzien u. Entfernung der Nebenprodd. vorteilhaft sind. 2. *α-Dibenzylhydroxylamin*, $(C_7H_7)HNO(C_7H_7)$, eine ölige Fl., deren Chlorhydrat (F. 170° unter Zers., Nädelchen) durch viel W. teilweise zersetzt wird. Benzylchlorid verwandelt die Base leicht in Tribenzylhydroxylamin; Salzsäure spaltet dieselbe in β-Benzylhydroxylamin. Die Base entsteht neben Tribenzylhydroxylamin bei der Einw. gleicher Moleküle α-Benzylhydroxylamin u. Benzylchlorid, wird als Chlorhydrat durch Filtration und Waschen mit Ä. isoliert und mittels A. gereinigt. 3. *Tribenzylhydroxylamin*, $(C_7H_7)_2NO(C_7H_7)$, flüssig, auch im Vakuum nicht unzers. flüchtig. Das Chlorhydrat $N(C_7H_7)_3O.HCl$ (F. 91°) wird durch W. zers. u. liefert bei der Spaltung mit Salzsäure β-Dibenzylhydroxylamin. Zur Darst. wird das in den Äther (s. o.) übergegangene Tribenzylhydroxlamin mittels des *Platindoppelsalzes*, $[N(C_7H_7)_3O]_2H_2PtCl_6$ (F. 155—157° unter Zers., Prismen), oder des *Pikrates* (F. 131 bis 132°, schwefelgelbe monosymmetrische Krystalle) isoliert. 4. *β-Benzylhydroxylamin*, $(C_7H_7)H.NOH$ (F. 57°, aus PÄ. krystallisiert). Das salzsaure Salz, $(C_7H_7)HN.OH.HCl$, (F. 110°, beim ersten Erhitzen bald über 100°, monosymmetrische, farblose Prismen, resp. Blättchen oder Nadeln durch Fällung mittels Ä. aus alkoh. Lsg.) wird durch W. nicht zers. Die Base wird durch Benzylchlorid leicht in β-Dibenzylhydroxylamin übergeführt, durch Erhitzen mit Salzsäure nicht verändert, und reduziert FEHLING'sche Lsg.; erhalten wird dieselbe durch Spaltung des α-Dibenzylhydroxylamins mit Salzsäure (s. o.). 5. *β-Dibenzylhydroxylamin*, $(C_7H_7)_2NOH$ (F. 123°), erhalten nach der von SCHRAMM (B. **16**. 2184) angegebenen Methode durch Erhitzen von Hydroxylaminchlorhydrat (28 g), Benzylchlorid (102 g), krystall. Soda (120 g) u.

90%ig. A. (400 g); wird durch Benzylchlorid schwierig in Tribenzylhydroxylamin übergeführt, durch Salzsäure bei 130° nicht verändert und reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht. Das salzsaure Salz wird durch viel W. teilweise zers. — Die Resultate zusammenfassend ergiebt sich: 1. Der basische Charakter des Hydroxylamins wird mit der Zahl der eintretenden Benzylgruppen immer mehr abgeschwächt. 2. Die α-Verbb. sind flüssig, die β-Verbb. fest. 3. Nur β-Benzylhydroxylamin reduziert FEHLING'sche Lsg., so daſs wahrscheinlich hierzu sowohl Hydroxylwasserstoff als auch an Stickstoff gebundener Wasserstoff vorhanden sein müssen. 4. Hydroxylwasserstoff vertretendes Alkyl wird durch Salzsäure leicht als Alkylchlorid abgespalten (für Konstitutionsbestimmung wichtig). 5. Der Hydroxylwasserstoff des Hydroxylamins wird schwierig und erst dann durch Alkyle substituiert, wenn beide Amidwasserstoffatome bereits ersetzt sind. 6. Die beiden β-Verbb. und das Tribenzylhydroxylamin lassen sich aus jedem Benzylderivat des Hydroxylamins darstellen; das α-Dibenzylhydroxylamin nur aus α-Benzylhydroxylamin; letzteres überhaupt nicht durch direkte Alkylierung von Hydroxylamin oder Spaltung eines mehrfach benzylierten Hydroxylamins. — Zur Feststellung, ob die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des Hydroxylamins verschiedene Funktionen besitzen oder nicht, stellten Vff. zunächst zur Vergleichung Äthylbenzylderivate dar, welche Verbb. sich jedoch wegen der geringen charakteristischen Eigenschaften und der Schwierigkeit der Reindarstellung nicht geeignet erwiesen. Solche Verbb. sind: a) *α-Benzyl-β-äthylhydroxylamin*, $C_2H_5.HN.OC_7H_7$ (K. 135° bei 70 mm, ölige Fl.), aus Bromäthyl u. α-Benzylhydroxylamin; neben dieser Verb. entsteht ferner hierbei b) *α-Benzyl-β-diäthylhydroxylamin*, $(C_2H_5)_2N.OC_7H_7$, dessen Platindoppelsalz bei 160—170° unter Zers. schm. — Zur Vergleichung günstigere Eigenschaften besitzen die Nitrobenzylderivate des Hydroxylamins, und stellten Verff. das β-Benzyl-p-nitrobenzylhydroxylamin einmal aus β-Benzylhydroxylamin u. p-Nitrobenzylchlorid und dann aus β-p-Nitrobenzylhydroxylamin u. Benzylchlorid her, wobei bis jetzt wesentliche Verschiedenheiten der beiden Basen nicht nachgewiesen werden konnten. Folgende Verbb. werden beschrieben: 1. *α-Benzyl-β-nitrobenzylhydroxylamin*, $C_7H_6NO_2—HNO.C_7H_7$ (F. 49°, Krystalle aus Ä. mittels PAe., ll. in Chlf.), erhalten durch Erhitzen von α-Benzylhydroxylamin u. p-Nitrobenzylchlorid. 2. *β-Nitrobenzylhydroxylamin*, $C_7H_6NO_2.HN.OH$ (F. 112°, F. steigt beim Umkrystallisieren, Nadeln aus PAe.), erhalten durch Spaltung (Erhitzen [140°] mit HCl [25%ig]) von Benzylnitrobenzylhydroxylamin, reduziert FEHLING'sche Lsg. 3. *β-Nitrobenzylbenzylhydroxylamin*, $(C_7H_6NO_2)^1(C_7H_7)^2NOH$ (F. 125,5—126,5°), durch Einw. von Benzylchlorid auf Nitrobenzylhydroxylamin. 4. *β-1-Benzyl-2-nitrobenzylhydroxylamin*, $(C_7H_7)^1(C_7H_6NO_2)^2NOH$ (F. 125,5—126,5°, Prismen u. Täfelchen aus h. A.), erhalten durch Einw. von Nitrobenzylchlorid auf β-Benzylhydroxylamin. — Schlieſslich sei bemerkt, daſs Vff. beim Studium der alkylierten Hydroxylamine bisher noch keine strukturchemisch nicht erklärbaren Isomere aufgefunden haben. (A. **257**. 203—47. 22/4. [1/3.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. H. Friedburg, *Über die Darstellung von Thiophen.* Vf. beschreibt die Darst. von Thiophen durch Erhitzen des Gemenges von bernsteinsaurem Natron mit Phosphortrisulfid. Es gelang ihm, 50% der theoretischen Ausbeute an reinem Thiophen zu gewinnen; um eine gute Ausbeute zu erlangen, darf man nicht mehr als 155 g bernsteinsauren Natrons mit der doppelten Menge Phosphortrisulfid auf einmal erwärmen. (JAm. **12**. 83—90. 3/4. New-York. College of the City.) BODLÄNDER.

L. H. Friedburg und **John A. Mandel**, *Über die Wirkung von Salpetrigsäureanhydrid (Stickstofftrioxyd) in einer Lösung in Schwefelkohlenstoff auf verschiedene organische Verbindungen.* Das N_2O_3 wurde durch Erhitzen von As_2O_3 mit HNO_3 dargestellt und durch Destillation, wobei das Gas über Blei strich, gereinigt und in einem gekühlten Gefäſse aufgefangen. Die Fl. wurde mit CS_2 gemischt und die

Mischung tropfenweise zu den ebenfalls in CS_2 gelösten der Unters. unterworfenen Körpern zugefügt.

Bei Einw. auf *Benzol* entstand Mononitrobenzol und p-Dinitrobenzol. *Phenol* wurde in o- und p-Mononitrobenzol u. in Nitrosophenol umgewandelt; Diazophenolnitrat entstand nicht bei der Rk. Aus *Diphenylamin* wurden p-Mononitrodiphenylamin und o- und p-Dinitrodiphenylamin erhalten; daneben bildeten sich Nitrosoverbb., die rein nicht dargestellt wurden. Es gelang nicht, durch gleichzeitige Lsg. von S in dem CS_2 auch dieses Element gleichzeitig mit dem N_2O_3 dem Diphenylamin einzuverleiben. *Diphenyl* reagierte mit N_2O_3 unter Bild. von p-Mononitrodiphenyl und einer noch nicht rein dargestellten Verb., die mit Isomononitrodiphenyl (F. 37°) nicht identisch zu sein scheint. Zwischen *Benzonitril* (nach der Methode von KRÜSS dargestellt) und N_2O_3 trat bei gewöhnlichem Drucke keine Rk. ein; die Vff. wollen Diphenyl, Benzonitril und Benzaldehyd bei höheren Temperaturen in geschlossenen Röhren auf N_2O_3 einwirken lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde *Benzaldehyd* nur zu Benzoësäure oxydiert. Durch Behandlung von *Benzoësäure* mit der Lsg. von N_2O_3 in CS_2 entstand *Nitrosobenzoësäure*, F. 114°, deren Bariumsalz, $(C_6H_4.NO.CO_2)_2Ba$, mit 2 Mol. W. krystallisiert. (JAm. **12**. 7—12 und 54—57. 3/1. u. 7/3. New-York. College of the City.) BODLÄNDER.

C. Chabrié, *Synthese aromatischer Selenverbindungen.* (An. [6.] **20**. 202—86; C. **90**. I. 390. 706.) ARENDT.

L. H. Friedburg, *Über die Bildung des Anthrachinons unter bestimmten Bedingungen.* Die LAUBENHEIMER'sche Rk. auf Toluol ist bekanntlich auf das in diesem enthaltene α-Thiotolen zurückzuführen. Der bei der Rk. zwischen Phenanthrachinon, α-Thiotolen und konz. H_2SO_4 entstehende Farbstoff giebt beim Erhitzen mit Bleichromat Anthrachinon. Vf. hält es für möglich, daſs das Anthrachinon hierbei nicht aus dem Phenanthrachinon oder diesem zusammen mit α-Thiotolen hervorgegangen ist, sondern sich ausschlieſslich aus dem letzteren gebildet hat, welches vorher in Thiophenaldehyd übergegangen wäre. Die Gleichung soll stattfinden: $3C_6H_6S + 6O - (CO_2 + 3H_2S + 2H_2O) = C_{14}H_{10}O_2$. Um den Beweis zu erbringen, daſs ein solcher Übergang möglich sei, konstruiert Vf. eine groſse Anzahl von Konfigurationen verschiedener Thiotolenmoleküle und Reste, die schlieſslich nach mehrfachen schweren operativen Eingriffen zu einem Anthrachinonmolekül zusammengeschweiſst werden. Irgendwelche experimentelle Begründung seiner Spekulationen giebt Vf. nicht, sondern vertröstet nur auf solche. (JAm. **12**. 26—43; 7/2. New-York. College of the City.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

W. Maxwell, *Über die in den Leguminosensamen vorhandenen löslichen Kohlehydrate.* Zur Unters. der l. Kohlehydrate in den reifen Samen von Phaseolus vulgaris wurden dieselben mit 75%ig. A. extrahiert. Die klare Lsg. wurde zum Kochen erhitzt und aus derselben wurden durch Kochen mit Strontiumhydroxyd die Kohlehydrate als Saccharate niedergeschlagen. Die Strontiumverbb. wurden in W. suspendiert und mit CO_2 zerlegt. Nach Filtration vom Strontiumcarbonat wurde die Lsg. zum Sirup eingedampft und der Sirup mit absolutem und 98%ig. A. wiederholt extrahiert. Aus dem Extrakte schied sich beim Stehen über H_2SO_4 Rohrzucker in gut meſsbaren Krystallen aus. Der mit A. vom Rohrzucker befreite wss. Extrakt der Saccharatlsg. bildete eine gelblichweiſse, flockige M., die durch A. gereinigt wurde; beim Kochen mit einer verd. Mineralsäure entstand aus ihr Milchzucker, beim Erhitzen mit konz. HNO_3 Schleimsäure. Die Substanz ist also das als Ga-

laktan beschriebene Produkt. Glykose wurde im alkoh. Extrakt nicht aufgefunden. Dextrin war in den Säuren enthalten. Zur quantitativen Bestimmung der drei l. Kohlehydrate zusammen erwies es sich am besten, die Samen mit W. von 37—40° zu extrahieren, bei welcher Temperatur keine Stärke in Lsg. geht und das Maximum der Extraktion erreicht wird. Der Extrakt wurde mit etwas Phosphorwolframsäurelösung von Eiweiſskörpern befreit, mit HCl invertiert und die Inversionsprodukte wurden nach der ALLIHN'schen Methode gewichtsanalytisch bestimmt. Danach enthalten die Samen von Phaseolus vulgaris 5,36% l. Kohlehydrate. Nachdem die Samen zum Keimen gebracht worden waren, wurde die Keimung unterbrochen, als das Würzelchen 1½ cm Länge erreicht hatte. Es wurden jetzt nur noch 3,35% l. Kohlehydrate in den Samen samt Würzelchen vorgefunden; es sind also 32% der l. Kohlehydrate von dem Embryo verbraucht worden. Welches von den drei Kohlehydraten zuerst verbraucht worden ist, wurde nicht festgestellt. (AmCh. **12**. 265—69. Haward-College.) BODLÄNDER.

Giovanni Briosi u. **Torquato Gigli**, *Studien über die chemische Zusammensetzung und den anatomischen Bau des Liebesapfels (Tomatenfrucht, Lycopersicum esculentum, Mill.)*. Chemischer Teil. — Seit die Tomate ein so ausgebreitetes Nahrungs- u. Genuſsmittel geworden ist, hat sich auch die Fälschung auf diesem Gebiete breit gemacht. Es ist die Aufgabe der praktischen Wissenschaft, letztere möglichst leicht erkennbar zu machen. Zu diesem Zwecke haben Vff. eine Reihe von Arbeiten unternommen, deren erste vorliegende Abhandlung bildet. Sie unterscheiden an der Tomatenfrucht drei Teile, die Schale, den Samen u. das Fleisch, u. die chemische Zus. derselben erweist sich als folgende:

100 Teile der Frucht enthalten im Mittel:

Schale getr. b. 100°	Wasser		3,214	3,7
	Asche		0,029	
	Organischer Rückstand		0,457	
Samen getr. b. 100°	Wasser		9,480	10,9
	Asche		0,080	
	Organischer Rückstand		1,360	
Fleisch — Lösliche Bestandteile	Wasser		81,399	85,4
	Stoffe, welche FEHLING'sche Lsg. reduzieren	1,618		
	Lävulose		1,444	
	Citronensäure		0,434	
	Proteïnstoffe		0,075	
	N der Proteïnstoffe	0,012		
	N der Säureamide	0,019		
	N der Amidosäuren	0,039		
	Summa	0,070		
	Asche		0,294	
Fleisch — Unlösliche Bestandteile	Stickstoff	0,036		
	Proteïnstoffe		0,226	
	Farbstoff		0,191	
	Cellulose		0,311	
	Asche		0,072	
				100,00

Die untersuchte Tomatenart wächst in der Nähe von Pavia. (Staz. **18**. 5—34. Königl. Botanisch. Inst. Pavia.) LE BLANC.

Paul Manasse, *Lecithin und Cholesterin der roten Blutkörperchen*. Durch die

bisherigen Unterss. ist noch nicht festgestellt, daſs die Zersetzungsprodukte des Lecithins, wie Glycerinphosphorsäure und Neurin, ebenso aus dem Lecithin der roten Blutkörperchen, wie aus dem des Eidotters, der Bierhefe und anderer Pflanzenteile erhalten werden. Ebenso wenig ist festgestellt, daſs das Cholesterin der roten Blutkörperchen identisch ist mit dem der Gallensteine, des Gehirns etc. Es sind ferner die quantitativen Verhältnisse, in welchen diese (nach den Eiweiſsstoffen) wichtigsten Zerfallprodukte des Zellprotoplasmas in den roten Blutkörperchen des Menschen im normalen und pathologischen Zustande auftreten, noch nicht untersucht. Vf. ist daher der Aufforderung HOPPE-SEYLER's zur Ermittelung dieser Verhältnisse gefolgt und hat gefunden: 1. das Cholesterin der roten Blutkörperchen ist identisch mit dem aus Gallensteinen gewonnenen, weil der F., das spez. Drehungsvermögen und die Rkk. die gleichen sind. Die spez. Rotation in Chlf.-Lsg. ist mit der Erhebung der Temperatur sinkend gefunden worden; 2. das Lecithin der roten Blutkörperchen ist gleichfalls identisch mit dem im Eidotter, Gehirn etc. enthaltenen, da die beiderseitigen Zersetzungsprodukte dieselben sind; 3. die roten Blutkörperchen enthalten im Mittel 0,151% Cholesterin, und 4. die roten Blutkörperchen enthalten im Mittel 1,867% Lecithin. (Z. 14. 437—52. 28/5. [27/3.].) SACHSSE.

Trasaburo Araki, *Der Blutfarbstoff und seine näheren Umwandlungsprodukte.* Das braune Zersetzungsprod. des Oxyhämoglobins, welchem der Name *Methämoglobin* gegeben wurde, besitzt einen zwischen den Linien C u. D liegenden Absorptionsstreifen im Rot. Auſserdem werden dem Methämoglobin noch drei Absorptionsstreifen in der schwach sauren Lsg. im Grün zugeschrieben, welche vielleicht nie vollständig fehlen, unter bestimmten Umständen aber so auſserordentlich schwach sind, daſs man kaum Spuren von ihnen erkennt, während der Absorptionsstreifen im Rot sehr stark entwickelt ist. Aus der Wandelbarkeit dieser Streifen im Grün ist ersichtlich, daſs man dieselben nicht dem Methämoglobin als notwendig zugehörige Erscheinungen betrachten kann. In sehr vielen Fällen kann man sich aber mit aller Entschiedenheit davon überzeugen, daſs sie durch Oxyhämoglobin hervorgerufen werden, welches sich neben dem Methämoglobin in Lsg. befand. Zur Unters. in dieser Richtung dient mit groſser Sicherheit ein sehr einfaches Verfahren, bei welchem durch Fäulnis ein sehr langsamer Sauerstoffverbrauch eingeleitet und nach Entfernung des O erst wirkliche Reduktion herbeigeführt wird. Aus diesen Verss. ergiebt sich: 1. im zugeschmolzenen Rohre verlieren die Methämoglobinlsgg. durch Fäulnis zuerst die Oxyhämoglobinstreifen, indem dieselben zu Hämoglobinstreifen zusammenflieſsen; 2. beim Umschütteln mit Luft werden die Oxyhämoglobinstreifen wieder hervorgerufen; 3. erst lange, nachdem die Oxyhämoglobinstreifen verschwunden sind und beim Schütteln mit Luft keine Rückkehr der Oxyhämoglobinstreifen wieder eintritt, wird durch Fäulnis auch der charakteristische Streifen des Methämoglobins im Rot entfernt. Ist letzterer verschwunden, so befindet sich in der nun purpurrot (venös) aussehenden Fl. weder Methämoglobin, noch Oxyhämoglobin, sondern allein Hämoglobin, welches beim Schütteln mit Luft nur Oxyhämoglobin liefert.

Vor 27 Jahren hat HOPPE-SEYLER beobachtet, daſs der Blutfarbstoff durch Einw. von H_2S bei Ggw. von O unter Bild. einer grünen Substanz zerlegt wird. Die folgenden Verss. des Vf's. wurden zur Ausfüllung der hier noch vorhandenen Lücken angestellt. Beim Einleiten von H_2S und O erleiden im Blute die Blutkörperchen eine Veränderung der Farbe, so daſs sie ein dunkleres Rot in dickeren, Grün in dünneren Schichten im durchfallenden Lichte zeigen. Die so veränderten Blutkörperchen l. sich nicht in verd. Kochsalzlsg., wohl aber auf Zusatz von W. oder Ä. Diese Lsgg. erscheinen sehr dunkelgrün auch bei starker Verd., wenn sie lange mit H_2S und O behandelt sind. Sie geben besonders nach Verd. mit W. feine Niederschläge von hellgrüner Farbe, welche sich auf Zusatz von sehr geringen Mengen Natronlauge l. und durch CO_2 oder andere verd. Säuren gefällt werden. Bei der

spektroskopischen Prüfung der wss. Lsg. ohne Zusatz von Alkali findet man Absorptionsstreifen im Rot und Grün. Läfst man auf passend verd. Lsgg. des *Schwefelmethämoglobins*, wie Vf. die fragliche Verb. nennt, starke Natronlauge und etwas Schwefelammonium bei erhöhter Temperatur einwirken, so verschwinden alsbald die vorhandenen Absorptionen, und es sind nur die Absorptionsstreifen des Hämochromogens zu sehen. Das Schwefelmethämoglobin ist also eine Verb., welche durch Einw. von Natronlauge zersetzt wird unter Bildung von Hämochromogen mit seinen bekannten Eigenschaften. Die Atomgruppe, welche aus dem unzers. Hämoglobin bei der Behandlung mit Natronlauge Hämochromogen liefert, ist sonach im Schwefelmethämoglobin unzers. vorhanden. (Z. **14**. 405—15. 28/5. [8/3.*] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

A. Fick, *Die Zersetzung des Nahrungseiweifses im Tierkörper*. Die in den nächsten Stunden nach reichlicher Nahrungsaufnahme auftretende Steigerung der CO_2-Ausscheidung ist sichergestellt und wird aus der nach Mahlzeiten gesteigerten Darmarbeit abgeleitet. Vf. weist nach, dafs bei der im Vergleiche zur Skeletmuskulatur minimalen Arbeit des Darmes daran nicht ernstlich gedacht werden kann. Es bliebe die Möglichkeit, die gesteigerte CO_2-Produktion aus der Veratmung der eben resorbierten Nahrung abzuleiten, wogegen man die für viel längere Zeiträume nötige Aufsparung der Nährstoffe einwenden könne. Nur von den Eiweifskörpern kennen wir eine, in wenigen Stunden fast vollständige Verwandlung in Harnstoff, so dafs die Eiweifskörper allein unmittelbar nach der Resorption zerspalten werden müssen. Nach einer zuerst vom Vf. ausgesprochenen Ansicht werden die resorbierten Eiweifsmolekule schon in der Leber in ein N-freies und ein N-haltiges Bruchstück gespalten, welches letztere sicher noch nicht Harnstoff, sondern eine C-reichere Verb. ist. Die Verbrennung des N-haltigen Bruchstückes bis zu Harnstoff wäre die Quelle der Steigerung der CO_2-Produktion nach der Nahrungsaufnahme. Wenn dies richtig ist, so müfste eine nur aus Kohlehydraten und Fetten bestehende Nahrungszufuhr keine Steigerung der CO_2-Produktion ergeben, mit welcher Ansicht vom Vf. angestellte Verss. bald übereinstimmen, bald nicht übereinstimmen. RUBNER hat schon vor Jahren nach Eiweifsnahrung eine höhere Steigerung der CO_2-Produktion am Hunde beobachtet als nach anderer Nahrung. (Sitzber. d. Würzburger physik.-med. Ges. 1890. [21/12.* 89]; CPh. **4**. 123—24.) SACHSSE.

J. Boas, *Dünndarmverdauung beim Menschen*. Vf. hatte Gelegenheit, an mehr als 50 Personen teils durch Aushebern des nüchternen Magens, teils durch Hinüberdrängen von Dünndarminhalt mittels Massage dieser Gegend, Dünndarminhalt zu gewinnen, der bald mit Magensaft gemischt, bald ziemlich rein war. Im ersteren Falle konnte er neutral, selbst sauer reagieren, im letzteren Falle alkalisch. Die Fl. ist moosgrün, D. 1,009—1,010, wird beim Schütteln mit Luft oder beim Stehen dunkelgrün und giebt die Rkk. auf Gallenfarbstoff. Vf. konnte an dieser Fl., die er nur zwei- oder dreimal ohne Gallenbeimengung gewinnen konnte, eiweifsverdauende, amylolytische u. fettspaltende Wirk. nachweisen, doch war sie unfähig, haltbare Emulsionen zu bilden. Weiter prüfte Vf. die sichtbaren Veränderungen bei Zusammenfliefsen von Darmsaft mit Magensaft der beginnenden Sekretion, dann mit bereits stark HCl-haltigem Magensafte, und verfolgte zugleich die Verdauung von Eiweifsplättchen aus getrocknetem Serumalbumin. Die Mischung von Darmsaft mit schwachem Magensafte verdaut Eiweifs nicht, es schrumpft vielmehr; sie kann sowohl durch Zusatz starken Magensaftes als auch durch Zusatz von Sodalsg. wieder verdauungsfähig werden. Trypsin wird somit nicht rasch durch die Einw. von Pepsin zerstört, sondern bei schwacher Acidität erst nach mehr als 24 Stunden. Auch bei anfänglichem Zufügen von starkem Magensafte zu Darmsaft läfst sich Pepsinwirk., nach Alkalisieren Trypsinwirk. nachweisen, doch verliert diese stärker saure Fl. schon

nach 2—3 Stunden die Fähigkeit, nach Alkalisieren Trypsinwirk. zu zeigen. (Zeitschr. f. klin. Med. **17**. 155; CPh. **4**. 124.) SACHSSE.

Herm. Carl Ludwig Baas, *Spaltung der Säureester im Darme.* Das Studium der Spaltungen der Säureester im Darme hängt eng zusammen mit der Frage nach der Verdauung der Fette. Den Vorgang und die Gröfse der Spaltungen an den eigentlichen Fetten im lebenden Organismus zu verfolgen, hat die Schwierigkeit, dafs die Spaltungsprodukte nur zum Teil unter den Ausscheidungen des Körpers aufzufinden sind, indem sie eben als Nährstoffe im Körper selbst verbraucht werden. Bei den aromatischen Verbb. hingegen gelingt es leichter, einen oder auch beide Komponenten in dem Durchgange durch den Organismus zu verfolgen.

Nachdem durch verschiedene Forscher eine Spaltung der Fette überhaupt, sowie die Möglichkeit der Resorption der gebildeten Produkte sichergestellt war, fiel die Bedeutung der Fettzerlegung wesentlich mit der Frage zusammen, in welchem Umfange die Spaltung, und wie weit etwa nur einfache Resorption stattfindet, ferner, welche Verwertung die gebildeten Produkte im Organismus finden. Über den Umfang der Spaltung sind bisher noch die Meinungen geteilt, und Vf. entschlofs sich daher, auf Anraten von BAUMANN, die Frage einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Hierzu wurden einige Ester der Salicylsäure gewählt, denen Vf. noch das Salicylamid beifügte. Es sind dieses Verbb., deren Verfolg im Organismus (meist von Hunden) leicht mit Hilfe vorhandener Methoden durchführbar ist. Die erste Versuchsreihe stellte Vf. an sich selbst mit Benutzung von Salol an, über dessen Spaltung im Organismus keine quantitative Angabe vorliegt. Bei dem ersten Vers. wurden 5 g, bei dem folgenden sogar 8 g in W. aufgeschwemmt eingenommen. Die Spaltung war im ersten Falle zu 69,06%, im zweiten zu 43,95% eingetreten, wobei sich leichte Vergiftungserscheinungen eingestellt hatten. Die beiden Verss. ergaben also eine Bestätigung der aufserhalb des Organismus über die Spaltung des Salols gewonnenen Resultate. Es ist auffallend, dafs hierbei die Intoxikationserscheinungen so gering waren, obwohl die im Körper abgespaltene Phenolmenge die Maximaldose um mehr als das Dreifache überschritt. Man ist danach wohl zu der Annahme gezwungen, dafs die Spaltung nur langsam eintritt und die Resorption nur allmählich erfolgt, und dabei das zuerst aufgenommene Phenol bald wieder in Form der ungiftigen phenolschwefelsauren Salze zur Ausscheidung aus dem Blute gelangt. Weitere Verss. mit Salicylsäureäthylester und Methylester (Gaultheriaöl) zeigten für ersteren eine Zerlegung von 21,21%, für letzteren von 24,75 der eingegebenen Menge. Von Salicylamid wurde in zwei Verss. 11,51, bez. 18,29% der eingegebenen Menge zerlegt. Durch die Verss. mit dem Salicylsäuremethyl- und -äthylester ist ein weiterer Beweis erbracht, dafs die Spaltung der Ester im Darme nicht überall in gröfserem Mafse eintritt. (Z. **14**. 416—36. 28/5. [12/5.] Freiburg. Laborat. BAUMANN.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ludwig Pfeifer, *Über die Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure* (vgl. **89**. II. 301.) Vf. stellt folgende Anträge: 1. Es soll ermittelt werden, welche Mengen von SO_2 zur Konservierung von Wein nötig sind, welche Zeit, und in welcher Menge die durch das Schwefeln in den Wein gelangte SO_2 als solche darin unverändert nachzuweisen ist. 2. Vorbehaltlich späterer Reduktion seien als zulässiges Maximum an SO_2 für den Liter Wein die 80 mg pro Liter, welche sich als positiv schädlich erweisen, zu erklären. Antrag 2. wurde in folgender von HILGER vorgeschlagenen Fassung angenommen: Weine, die mehr als 80 mg SO_2 im Liter enthalten, sind als stark geschwefelt zu bezeichnen. KÄMMERER fand bis 210 mg im Liter. MEDICUS

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF

bis 77, STOCKMAYER bis 150, HILGER bis 140, KAYSER sogar bis 240 mg SO_3 im Liter. (VBayr. **9**; PCH. **31**. 323.) HEFELMANN.

K. B. Lehmann und **F. Jensen**, *Über die Giftigkeit der Exspirationsluft.* Vff. arbeiteten ausschliefslich mit den Kondensationsfll. aus der Exspirationsluft gesunder Menschen; vorwiegend dienten zwei Knaben u. zwei Mädchen im Alter von 10—14 Jahren zu den Verss. Die Kondensationsfll., welche mittels zwei durch Eis gekühlte Schlangen erhalten wurden, waren klar, geruchlos u. von neutr. Rk. NH_3 liefs sich darin durch NESSLER's Reagens stets nachweisen, wenig bei guten, mehr bei schlechten Zähnen, nie aber mehr als 10 mg NH_4Cl im Liter entsprechend. Ihr Gehalt an fester Substanz lag zwischen 39—86 mg im Liter. Aufserdem befanden sich darin Spuren von Chlor u. sehr geringe Mengen beim Eindampfen flüchtiger, organischer Stoffe, Alkaloidartige Substanzen waren nicht nachweisbar. Menschen- u. Tierverss. über die Giftigkeit der Kondensationsfll. der Exspirationsluft fielen negativ aus, so dafs die Vff. zu einem Gesamtschlufs kamen, welchen sie in folgender Form ausdrücken: „Wohl scheidet der Mensch durch die Respiration geringe Spuren organischer Stoffe ab, die vielleicht zu den flüchtigen Alkaloiden gehören mögen, vorläufig ist es aber nicht möglich, über die chemische Natur oder über die Giftigkeit dieser Substanzen etwas Bestimmtes zu sagen. Es ist wahrscheinlich, dafs sie, wie fast alle Auswurfsstoffe des Körpers, gesundheitsschädlich sind, die Beweisführung durch Experimente an Menschen u. Tieren steht aber dafür zur Zeit noch aus. Die Verss. von BROWN SÉQUARD u. D'ARSONVAL in dieser Richtung haben zu unrichtigen Resultaten geführt u. sind nicht als Beweise dafür zu verwerten." Ebenso liefs sich auch von der Ausdünstung einer schmutzigen, schwitzenden Haut u. ebensolchen Kleidern nicht ohne weiteres eine Gesundheitsschädlichkeit darthun. Allerdings wirkte selbst die $^1/_4$ std. Einatmung solcher Luft auf die Vff. Ekel erregend, das Stadium ging aber ohne Nachteil schnell vorüber. Man kann auch, ohne gerade giftige Stoffe in der Luft nachweisen zu können, die Wirkung „schlechter verbrauchter" Luft verstehen: die hohe Temperatur u. der hohe Feuchtigkeitsgehalt, die fehlende Luftbewegung, die gestörte Wärmestrahlung in Verb. mit den durch die Nase leichter, als durch chem. Hilfsmittel wahrnehmbaren organischen „Ekelstoffen" genügen, um den Aufenthalt in einem gefüllten Konzertsaal unangenehm erscheinen zu lassen. Kommt noch geschwächte Konstitution oder gesteigerte „idiosynkrasische" Empfindlichkeit hinzu, so ist ein Ohnmachtsanfall etc. leicht zu verstehen. Bei den Erkrankungen durch chronischen Aufenthalt in geschlossenen Räumen spielt mangelnde oder einseitige Bewegung, unzweckmäfsige Ernährung, Mangel an Sonnenlicht und abhärtenden und anregenden Temperaturschwankungen gewifs eine ebenso wichtige Rolle, als die chem. Zus. der Luft — was aber nicht abhalten darf, auf die Reinhaltung u. Erneuerung der letzteren, die ja meist so leicht zu bewerkstelligen ist, weniger Sorgfalt zu verwenden. (AH. **10**. 367—81. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Giorgio Roster, *Die Bakterien in der Luft auf der Insel Elba.* Die Resultate seiner bakteriologischen Luftunterss. formuliert Vf. folgendermafsen: Die Anzahl der Bakterien in der Luft einer Insel, selbst von der namhaften Ausdehnung der Insel Elba, ist viel kleiner als in der Luft des Festlandes. Die Schwankungen des Bakteriengehaltes sind an Küstenorten weit gröfser, als im Binnenlande, weil Küstenorte die Winde bald vom Meere, bald vom Lande erhalten. Die Bakterienzahl wird aufserordentlich vermindert, wenn die Winde zu dem Beobachtungsorte von der offenen See her gelangen, hingegen vergröfsert, wenn sie vorher die Insel kreuzen müssen. Es genügt eine geringe Meeresbreite, um die Luft, welche vorher Inselland passiert hatte, von einem Teile der Bakterien zu befreien; ebenso reicht das Zurücklegen verhältnismäfsig kurzer Landstrecken hin, um keimarme Seewinde mit einer gewissen Anzahl Bakterien zu beladen. Der atmosphärische Bakteriengehalt nimmt proportional

mit dessen Geschwindigkeit zu. Regen vermindert die Bakterienanzahl; auch bestätigt sich die Erfahrung, daſs die atmosphärischen Bakterien ihren Ursprung aus der Bodenoberfläche nehmen, von welcher sie durch Luftströmungen losgelöst und weiter getragen werden. Die Methode, nach der Vf. arbeitete, war das von ihm modifizierte MIQUEL'sche Verfahren. (LSp. **12**. 609; CBk. **7**. 478—80.) PROSKAUER.

E. Cramer, *Die Verbrennungswärme der gebräuchlichsten Beleuchtungsmaterialien und über die Luftverunreinigung durch die Beleuchtung.* Zur Best. der Verbrennungswärme wurde ein Luftkalorimeter verwendet, bei welchem die Wärmemenge, welche ein Gegenstand abgiebt, an der Ausdehnung eines Luftraumes, welcher diesen Gegenstand allseitig umgiebt, gemessen wird. Ein durch eine doppelte Thür verschlieſsbarer Respirationsraum von 85,5 l Inhalt ist von einem Mantelraume allseitig umgeben; die in letzterem stattfindende, durch die Wärmeabgabe aus dem ersteren Raume bedingte Luftausdehnung wird durch ein Spirometer (Volumenometer) gemessen. Der ganze Apparat ist noch auſserdem von einem Wassermantel umschlossen, dessen Temperatur durch besondere empfindliche Reguliereinrichtungen genau auf der gleichen Höhe erhalten wird. Ein selbstthätiger, mit der Wasserleitung verbundener Kühler läſst die Temperatur nicht zu hoch ansteigen; ein SOXHLET-Regulator mit Methylalkoholfüllung (um vom Luftdrucke unabhängig zu sein) reguliert einen Mikrobrenner in der Weise, daſs die Temperatur nicht zu weit herabsinkt. Damit die Wärmeabgabe des Mantelraumes an das W. nicht zu stark werde u. die Empfindlichkeit des Instrumentes vermindere, ist derselbe von dem Wasser durch einen zweiten Luftraum isoliert. Der Apparat giebt neben der Wärmebildung im Respirationsraume auch jede noch so geringe Luftdruckschwankung an; um letztere zu berechnen, sowie um etwaige zufällige Temperaturschwankungen noch auszuschalten, wurde ein besonderer Correktionsapparat konstruiert. Der Apparat wurde vor dem Vers. geaicht. Vf. hat mittels dieses Apparates die „natürliche Verbrennungswärme", d. h. die Wärmeabgabe frei brennender Flammen (im Gegensatz zur „totalen Verbrennungswärme") und die Verbrennungsprodd. verschiedener Leuchtmaterialien bestimmt. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle.

	Totale Verbrennungswärme Cal.	Davon durch Wasserverdampfung Cal.	Natürliche Verbrennungswärme.	Wasserverdampfung in Prozenten.	Natürliche Verbrennungswärme in Prozenten der totalen
Gas	12,483	1,151	11,332	9,22	90,78
Petroleum	11,036	0,670	10,366	6,07	93,93
Paraffin	10,618	0,728	9,890	6,86	93,14
Stearin	9,178	0,626	8,552	6,82	93,18
Talg	8,720	0,609	8,111	6,98	93,01

Setzt man die „natürliche Verbrennungswärme" der Talgkerze = 100, so hat man für Stearin 104, Paraffin 122, Petroleum 128, Gas 140. Letzteres besitzt also die höchste „natürliche Verbrennungswärme".

In zweiter Linie wurden absolute Werte für die Verbrennungsprodd. zu erhalten versucht. Es wurden daher die aus dem Kalorimeter austretenden Gase unters. In nachstehender Tabelle ist die Gröſse der Luftverunreinigung durch kohlenstoffhaltige Verbrennungsprodd. aufgeführt, indem eingetragen wurde, wieviel C als CO_2 im Respirationsvers. gefunden wurde, und wieviel C im Vergleich zu der Elementarsus. des Beleuchtungsmaterials unverbrannt wegging:

hält man schöne Krystalle von Orthoklas, verlängert man den Versuch und vermindert die Menge der SiO_2 in dem Alkalisilikat, so erhält man neben Nephelin und Orthoklas quadratische Krystalle von Leucit, welche der Formel $4SiO_2.Al_2O_3.K_2O$ entsprechen. Läfst man endlich Natron bei Ggw. von Chlornatrium auf Glimmer einwirken, so entsteht Sodalith. (BPar. [3.] **3**. 675. [25/4.*].) SACHSSE.

Er. Mallard, *Über Tridymit und Christobalit.* Die bekannten Tridymite der Euganeen sind keine solchen mehr, sondern zeigen nur eine äufserliche Ähnlichkeit mit diesen, während die D. 2,5—2,6 und der mittlere Brechungsexponent 1,54 wie bei Quarz ist; es liegen also Pseudomorphosen von Quarz nach Tridymit vor. Die Beobachtungen von VOM RATH und BAUER über die in anscheinend regulären Oktaëdern krystallisierende und von VOM RATH Christobalit genannte Kieselsäure vermag der Vf. durch Unters. schönen Materiales in folgender Weise zu ergänzen. Die D. beträgt 2,34, ist also wenig höher als jene des Tridymits; Angreifbarkeit durch alkalische Lsg. sehr beträchtlich. Orientierte Schliffe lassen nun erkennen, dafs der Christobalit als eine quadratische, pseudotesserale, optisch negative Substanz anzusehen ist, deren scheinbar einfache Krystalle sich aus sechs Individuen aufbauen, dergestalt, dafs „sechs Pyramiden mit ihren Basisflächen, mit den bez. sechs Würfelflächen zusammenfallend sich zeigen, eine ähnliche Gruppierung also wie im Analcim besitzen. Aber wie im Analcim, so sind auch im Christobalit die einfachen Krystallanteile nur annähernd quadratisch und einaxig, faktisch vielmehr rhombisch. (Cr. **110**. 964—67. [5/5.*].) SAUER.

A. Lacroix, *Über die Zeolithe der Gneifse von Cambo (Basses Pyrénées.)* Die Zeolithe finden sich teils in sauren, teils in basischen Gneifsen. In ersteren zeigt sie ein Einschnitt am Ausgange des zweiten Tunnels von Cambo, und zwar sind es: Chabasit, Stilbit, Heulandit, Analcim mit Calcit und Pyrit, welche zu gröfseren Höhlungen sich ausweitende, vertikal die Schieferung durchsetzende Klüfte bedecken. Die Chabasite erreichen eine Kantenlänge von 1,4 cm, sind beim Öffnen der Drusenräume farblos und werden erst später milchig weifs. Der Stilbit bildet äufserst vollendete Krystalle der Form 0P (001); $\infty P\infty$ (100); $\infty P\infty$ (010); P ($\bar{1}11$), der Heulandit Kombinationen von 0P (001); $\infty P\infty$ (010); $P\infty$ (101); ∞P (110), der Analcim zentimetergrofse 202 (211). Der Analcim stellt immer die älteste Ausscheidung dar, der Heulandit die jüngste, indem er sogar den Calcit überwuchert, welcher seinerseits den übrigen genannten Mineralien aufsitzt. In den basischen, den Pyroxen führenden Gneifsen sind die drusigen Hohlräume nach der Schichtfläche gestreckt u. hauptsächlich mit zahlreichen Chabasiten besetzt. (Cr. **110**. 967—69. [5/5.*].) SAUER.

A. Michel-Lévy, *Über das Auftreten von Olivinmikrolithen in Andesiten der Puys-Kette.* Während man bisher das Auftreten von Olivin lediglich an ziemlich basische Gesteine gebunden glaubte, konnte der Vf. dieses Mineral in saureren und magnesiaärmeren Andesiten der Auvergne vielfach nachweisen. Die Andesite und tephritischen Andesite des Mont Dore mit 54% SiO_2 besitzen zuweilen relativ grofse Olivine, z. B. die Trachyandesite von Cuzeau; in den Gesteinen der grofsen Cascade, von Lacour Rigolet-Bas und Guièze mit porphyrischen Sanidinen und einem SiO_2-Gehalte von sogar 58—63% wurde ebenfalls Olivin gefunden. Diese Gesteine enthalten indessen noch 2—4% MgO. In vorgenannten Fällen gehört der Olivin zu den Ausscheidungen erster Generation. Weit interessanter noch ist aber seine Verbreitung in Mikrolithenform, als Bestandteil der Grundmasse in den andesitischen Gesteinen der Puys-Kette, wo derselbe in gegabelten Kryställchen auftritt, die um so winziger ausfallen, als das Gestein saurer wird; die Gröfse kann zu 0,6 μ herabsinken und auf 45 μ steigen; der SiO_2-Gehalt dieser olivinführenden Gesteine liegt zwischen 54 und 59%. (Cr. **110**. 1007—10. [12/5.*].) SAUER.

A. Lacroix, *Über Kontakterscheinungen des Eläolithsyenites von Pouzac und*

über die Umwandelung des Ophitfeldspates in Dipyr. Eine Diabasbreccie, gemischt mit Kalkfragmenten, tritt in den Kontaktbereich des Eläolithsyenites von Pouzac. Die endogenen Kontakterscheinungen äufsern sich darin, dafs der Syenit in ein weifsliches kompaktes Gestein übergeht, welches lediglich aus Feldspäten (Oligoklas als porphyrischer Einsprengling, Anorthoklas in mikrolithischer Entwickelung), weifsem Glimmer und sekundärem Calcit besteht. Der exomorphe Kontakt äufsert sich an den Kalksteinfragmenten kaum weiter, als bis auf eine Entfernung von 4 m, u. zwar darin, dafs dieselben marmorisiert und von Pyroxen, Dipyr und Actinolithkrystallen durchsetzt sind. Der Kalkstein scheint obercretacisch zu sein. Das ophitische Gestein ist ein Uralitdiabas, der nun merkwürdigerweise in der Nähe des Kontaktes eine Ersetzung des Feldspates durch Dipyr in allen Stadien aufweist. Ja, die ophitische Breccie enthält schieferige Fragmente, die lediglich aus relativ grobkrystalliner Hornblende und Körneraggregaten von Dipyr bestehen, offenbar auch aus Diabas hervorgegangen sind. (Cr. **110**. 1011—13. [12/5.].) SAUER.

A. Osann, *Beiträge zur Kenntnis der Eruptivgesteine des Cabo de Gata (Prov. Almeria.)* Bemerkenswert ist das Fehlen von Nephelin und Leucit führenden Gesteinen, sowie von echten Basalten in diesem Gebiete, während Liparite, Andesite u. Dacite eine grofse Verbreitung erlangen. Die Andesite sind Hypersthen-Augit-Andesite und repräsentieren eine wohl begrenzte, in drei gröfseren Zügen entwickelte Gesteinsgruppe, die durch das vollständige Fehlen von Biotit und Hornblende und das Auftreten porphyrischer Einsprenglinge von Hypersthen, Augit und Plagioklas (Anorthit) bemerkenswert sind. Der Hypersthen bildet sehr häufig Zwillinge (Zwillingsflächen: verschiedene Makrodomen). Der Augit ist hellgrün. Die Grundmasse besteht aus Plagioklasteilchen, Augit und Glas; letzteres ist in wechselnder Menge vorhanden. Eine recht glasige Abänderung von Collado de la Cruz del Muerta führte in Mandelräumen neben Delessit kugelige Aggregate von Tridymit. Das eine stromförmige Ergufsform zeigende Gestein in der Nähe der Stadt Vera, welches pliocäne Schichten überlagert und wahrscheinlich das jüngste Eruptivgestein jenes Gebietes darstellt, ist nach seinem allgemeinen Habitus ein Limburgit. Doch unterscheidet es sich von den bekannten Magmabasalten, indem in einer glasigen Basis reichlich Biotit und nahezu farbloser Augit, sowie zahlreiche Olivinkörnchen ausgeschieden erscheinen. Das Gestein reiht sich gewissen Olivin führenden Lamprophyren an, mit denen es auch in der chemischen Zus. (z. B. mit gewissen Minetten des Ballon d'Alsace) übereinstimmt. Der CO_2-Gehalt der nachfolgenden Analyse rührt von Calcitmandeln her:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2
55,17	13,49	3,10	3,55	0,39	8,55	3,15	1,09	4,43	4,27	3,27.

Der in Anbetracht der Carbonatbeimengung etwas niedriger gefundene SiO_2-Gehalt würde im Gestein etwa 58% betragen. Die eigentlichen Limburgite erreichen aber nur 48%; somit weicht das Gestein auch chemisch von den Limburgiten ab und stimmt auch in dieser Hinsicht mit den vortertiären Lamprophyren überein. Nach dem Fundorte hat der Vf. den neuen Gesteinstypus als *Verit* bezeichnet. (ZDG. **41**. 297—311.) SAUER.

E. Sickenberger, *Natürliche Cementbildung bei Cairo, Egypten.* Im Osten Cairos, bei Cait-Bey befindet sich eine Stelle, die mit Rücksicht auf die daselbst in grofser Menge zusammengedrängten Kugel- und Gekrösesteine als ein alter Geysirtrichter betrachtet wurde, zumal man glaubte, diese kugeligen Bildungen beständen aus reiner Kieselsäure. Die Unters. des Vf's. hat jedoch ergeben, dafs hier eine natürliche Mörtelbildung vorliege, was besonders auch die beiden Analysen (1. u. 2.) erkennen lassen. Diese Bildung findet bei Cairo da statt, wo kohlens. Kalk, krystalliner und

amorpher Quarzsand nebst ausgewehtem, feuerfestem Thone zusammentreffen. Den ersten Anstofs zur Formung dieser Kugelsteine giebt das Schlagen des Regens auf die in zerkleinertem Zustande befindlichen Materialen und das Herbeigewehtwerden des Kieselsandes auf die klebende M. Diese natürliche Cementbild. hat in der Wüste östlich von Cairo auf grofse Strecken hin statt, soweit sich die dazu nötigen Materialien dazu finden. Anzeichen von Geysirbildungen fanden sich an anderer Stelle, nämlich in dem Gebel Ahmar-Sandstein, dessen Kieselcement der aus h. W. abgesetzten amorphen Kieselsäure entspricht.

	Quarzsand	SiO_2	CaO	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	CO_2	H_2O	MgO	SO_3	NaCl
1.	54,00	3,08	17,10	2,25	14,40	3,85	2,22	0,75	0,32
2.	44,90	6,24	22,80	1,47	14,00	3,84	3,58	0,58	0,24

(ZDG. **41**. 312—18.) SAUER.

J. Walther, *Über Graphitgänge in zersetztem Gneifs (Laterit) von Ceylon.* Zwischen Ratnapura und Kaltura setzten in 12 m tief vollkommen verwittertem, nach oben zu in Laterit übergehendem Gneifs zahlreich sich verästelnde und vereinigende Gänge von Graphit auf, deren Mächtigkeit von 12—22 cm schwankt. Der Graphit ist mit Bezug auf die Saalbandfläche vertikal stengelig. Diese Struktur und das gangförmige Auftreten des Graphites schliefsen jeden Gedanken an eine flötzförmige Einlagerung aus und machen es gewifs, dafs der Graphit hier in der That echte Gänge bildet. Vf. nimmt an, dafs der C der Gänge als Gas emporstieg, aus C-haltigen Dämpfen reduziert wurde, und glaubt, in diesem gangartigen Vorkommen ein Argument gegen die Annahme erblicken zu müssen, dafs aller Graphit der archäischen Formation von organischer Substanz herrühre. (Ref. möchte darauf hinweisen, dafs diese schwerwiegende Schlufsfolgerung sich aus vorsteh. Beobachtungen nicht ohne weiteres ergiebt. Es ist bezeichnend, dafs der Graphit hier in durchaus zers. Gesteine gangförmig auftritt u. vom Vf. nicht genügend widerlegt, dafs derselbe nicht aus dem Nebengestein stammen könne. Dafs hier wss. Zersetzungsvorgänge, Auflösung und Reduktion im Spiele sein müssen, beweist das Auftreten von Eisenkies im Graphit und das Vorkommen sagenitischer Rutilaggregate, die gewöhnlich die sekundären wss. Kluftbildungen in zersetzten Gneifsen kennzeichnen. D. Ref.) (ZDG. **41**. 359—64.) SAUER.

A. Hofmann, *Millerit und Texasit aus dem Olivinfels vom Sommergraben bei Kraubat.* Der Millerit, (NiS), scheint ein ursprünglich accessorisches Mineral des Olivinfels darzustellen; der Texasit ist dagegen aus Millerit hervorgegangen und umgiebt diesen zonar. Vorläufig ist das Vorkommen dieser beiden Mineralien an genannter Lokalität nur ein überaus spärliches. (VWi. 1890. 117—18. [11/3.*].) SAUER.

J. P. van Calker, *Beiträge zur Heimatsbestimmung der Groninger Geschiebe.* Von 295 an die skandinavischen Geologen zur Identifizierung übersandten Diluvialgeschieben war für 13% die sichere Heimatsbestimmung möglich, und diese zeigt an, dafs die in der Groninger Gegend im Geschiebemergel (der diluvialen Grundmoräne) am häufigsten vorkommenden Geschiebe aus dem mittleren und nördlichen Schweden (Dalarne, Småland, Westernorrland), vom baltischen Meere, Åland und Finnland (Satakunta) stammen. (ZDG. **41**. 385—93.) SAUER.

L. Milch, *Die Diabasschiefer des Taunus.* In der hoch krystallinen Zone der sogen. Sericitgneifse und Phyllite, die dem südlichsten Quarzitzuge vorgelagert ist, treten im rechtsrheinischen Taunus wie in seiner linksrheinischen Fortsetzung, dem Soonwalde, den übrigen Gesteinen konkordant eingelagert, grüne, schieferige Gesteine auf. Vf. geht in seiner Darst. von einem Diabas aus dem Gebiete des Rauenthales (Blatt Eltville) aus; dieser zeigt in seiner spezifisch ophitischen Struktur einerseits unzweifelhaftesten Diabascharakter, andererseits schon innerhalb eines Handstückes

sich von schieferigen Partien, Quetschzonen durchflasert, die unbedingt auf nachträgliche Einwirkungen zurückzuführen sind. Die Diabasstruktur ist in diesen Partien zum Teil nur noch in schwachen Resten erhalten, die Augite sind zertrümmert, zerrissen, gestreckt und bis auf geringe Reste in Actinolith umgewandelt. Die Actinolithmäntel verschiedener Augitreste fließen zusammen, so daß lange Stränge entstehen, die Anklänge an Schieferstruktur hervorrufen; die Grundmasse ist gleichfalls stark verändert, sie besteht neben Chlorit aus einem Mosaik von Feldspat und Quarz, unregelmäßig verstreuten Actinolithnädelchen, Epidot- und Titanitkörnchen, sowie Überresten der trüben Feldspatleisten.

Eine andere Art der Umwandlung zeigt dieser Diabas an derselben Lokalität, indem er in ein wesentlich aus Chlorit und Epidot zusammengesetztes Gestein übergeht; von dem großblätterigen grünen Chlorit heben sich, wie durch einen Schleier getrübte Augitreste und Epidot, zuweilen in vollständigen Pseudomorphosen nach Augit ab. Hiernach geht der Vf. zur Beschreibung der betr. Grünschiefer über, für welche Lossen schon, um deren Abstammung anzuzeigen, den Namen „Diabasaugitschiefer", der Vf. „Diabasschiefer" vorgeschlagen hat. Ihre Struktur schwankt vom Dünnschieferigen bis nahezu Massigen; sie sind gestreckt, gefältelt, geknickt, auf den Schieferflächen matt oder mit sericitischen Häuten überzogen, grün, seltener bläulich oder grau gefärbt, flaserig, körnig-streifig, lagenartig struiert und stets aus Feldspäten, Quarz, opaken Erzen, etwas Chlorit, Titanmineralien zusammengesetzt; nicht in allen Schiefern sind vorhanden: Augit, Actinolith, blaue Hornblende, Epidot, Carbonate. Man kann diese Schiefer gruppieren 1. nach dem Vorherrschen von Actinolith und Epidot; 2. der blauen Hornblende; 3. des Chlorites, und in jeder dieser drei Gruppen drei Umwandlungsstadien unterscheiden, je nachdem 1. Struktur und ursprünglicher Mineralbestand teilweise erhalten, 2. Struktur oder ursprünglicher Mineralbestand teilweise erhalten, 3. Struktur und ursprünglicher Mineralbestand völlig verschwunden. Noch komplizierter gestaltet sich die Mannigfaltigkeit dieser Schiefer dadurch, daß sie nicht bloß aus eigentlichen Diabasen, sondern auch aus Diabasporphyriten entstanden sind. Für die Verbreitung der verschiedenen Varietäten der Diabasschiefer ließ sich feststellen, daß sämtliche unveränderte Gesteine, sowie die Schiefer der ersten und zweiten Umwandlungsstufe, soweit dieselben Augit führen, nur im Westen des Gebirges vorkommen; Schiefer der zweiten Umwandlungsstufe mit erhaltener Struktur ohne Augit finden sich auffallender Weise nur im Osten; es ist daher wohl anzunehmen, daß der gebirgsbildende Druck im westlichen Taunus hauptsächlich deformierend, im östlichen vorwiegend metamorphosierend gewirkt habe. Es wurden nun neben den mikroskopischen Unterss. auch zahlreiche chemische Analysen ausgeführt, welche zeigen, daß die chemische Zus. der untersuchten Gesteine in ebenso weiten Grenzen schwankt, wie die Mineralkombination und die Struktur. Während einzelne Analysen vollständig auf Diabas passen, weichen andere so weit ab, daß sie eher gegen, als für eine Entstehung aus Diabas zu sprechen scheinen.

Von den 15 Analysen mögen nur einige der für die oben genannten Hauptgruppen charakteristischen angeführt werden:

1. Rauenthaler Diabas, unverändert (Analysator: Milch).

2. Quetschzonen aus diesem Diabas. (Analisator: Milch).

3. Augitschiefer zwischen Argenschwang und Spall (Actinolith-Epidotgruppe; erste Umwandlungsstufe; Zugehörigkeit zum Diabas chemisch noch erkennbar, ebenso in 4 (Anal.: Starck).

4. Augitschiefer, Fischbachthal, unterhalb Winterburg an der Straße nach Kreuznach. Actinolith-Epidotgruppe, zweite Umwandlungsstufe. (Anal.: Starck).

5. „Sericitkalkphyllit" zwischen Wallhausen und Dalberg. Actinolith-Epidotgruppe, dritte Umwandlungsstufe, körnig-streifig. (Anal.: Starck).

6. Hornblende-Sericitschiefer (gefleckter Schiefer.) Actinolith-Epidotgruppe, zweite Umwandlungsstufe. (Anal.: MILCH).

7. Hornblende-Sericitschiefer. Pfaffenstein bei Königstein; Gruppe des blauen Amphibolminerales; zweite Umwandlungsstufe. (Anal.: JANNASCH.)

8. Chloritschiefer. Bruch hinter der Lohmühle bei Stromberg. Chloritgruppe, dritte Umwandelungsstufe. (Anal.: PUFAHL).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	S	CO_2
1.	51,82	0,44	11,66	4,39	5,46	7,02	12,65	3,38	0,32	1,25	0,32	1,01
2.	44,28	0,93	18,72	4,01	10,24	7,64	7,55	3,49	0,74	1,75	0,41	0,67
3.	44,45	2,58	14,33	3,19	8,55	7,00	12,62	1,87	0,88	4,00	0,14	—
4.	44,55	1,87	14,98	3,16	9,60	7,40	12,15	1,80	1,28	1,75	0,30	0,16
5.	46,60	0,77	15,50	4,21	5,69	6,82	8,21	3,65	1,61	4,65	—	1,79
6.	51,58	0,19	19,52	4,48	4,64	5,40	4,37	4,57	2,10	2,91	0,31	—
7.	62,45	0,62	15,94	3,18	2,24	2,75	0,83	2,63	6,24	2,97	0,04	0,22
8.	55,16	0,15	15,38	4,54	4,34	6,37	3,34	4,13	1,27	4,18	—	1,06

Hierzu noch in: 1. 0,45 = P_2O_5, Organ. Subst. 0,08; 2. P_2O_5 = 0,19; 3. P_2O_5 = 0,19, SO_3 = 0,22; 7. MnO = 0,12, P_2O_5 = 0,14, Cl = 0,05; 8. P_2O_5 = 0,16, SO_3 = 0,15.

D.	1	2	3	4	5	6	7	8
	3,008	2,96	3,11	3,06	2,871	2,861	2,768	2,749.

(ZDG. **41**. 394—441.) SAUER.

R. Brauns, *Mineralien und Gesteine aus dem hessischen Hinterlande. II. Teil. 3. Diabas mit geflossener Oberfläche (Strick- oder Gekröselava) von Quotshausen.* Dieser Diabas ist an seiner Oberfläche (d. h. der Unterseite des Lagers), so frisch, dafs er in einzelnen Stücken einen Vergleich mit den rezenten Vesuvlaven nicht zu scheuen braucht. Die Oberfläche besteht aus gedrehten, langgestreckten u. mannigfach ineinander verschlungenen Seilen von graugelber Farbe, die hie u. da rippenartig bis 4 cm hoch aufragen. Dicht unter der Oberfläche ist das Gestein von grofsen, bis 20 cm langen Blasen durchzogen, deren Innenwand glasiert u. mit dickeren u. dünneren Glastropfen besetzt ist. Etwa 1 cm von der Oberfläche fehlen die Blasen bereits. Mit Ausnahme an der Oberfläche eingebackener Schieferstückchen wurden fremde Einschlüsse nicht gefunden. Die charakteristisch geflossene Oberfläche dieses Diabases beweist zweifellos dessen Hervortreten als Oberflächenergufs; dieselbe Struktur wurde überdies an nicht weniger als fünf anderen Punkten des hessischen Hinterlandes für Diabasoberflächen erwiesen, so dafs man hiernach eine gröfsere Verbreitung dieses Phänomens u. für den Diabas im allgemeinen Oberflächenergufsform annehmen kann. Jedenfalls hat der Diabas in der paläozoischen Zeit dieselbe Rolle gespielt wie der Basalt in der Tertiär- u. Jetztzeit. Auf Grund mikroskopischer Unters. ergab sich, dafs der Diabas schon dicht unter der schnell erstarrten, glasigkryptokrystallinen Aufsenpartie eine deutlich krystalline, d. h. hypidiomorph-körnige Struktur besitzt, die bisher besonders für Tiefengesteine als charakteristisch galt. (Dieser Ausspruch ist nicht ganz richtig, denn die vom Vf. an vorliegendem Diabas des nähern beschriebene hypidiomorph-körnige Struktur ist die sogenannte ophitische, die meines Wissens noch nicht als charakteristisch für Tiefengesteine erachtet wurde. D. Ref.) — *4. Diabasglas und Variolit als randliche Ausbildungsform zweier übereinander geflossener Diabasströme von Homertshausen.* Der auf dem Wege nach Niedereisenhausen in einem Bruche aufgeschlossene Diabas wird von einem nur wenige zentimeterstarken Schieferband durchzogen und dadurch in zwei Lager geschieden. Die äufsere bis 6 mm starke Rinde des einen Lagers wird von einem schwärzlich-grünen Glas gebildet, dessen D. im Mittel 2,50 u. Zusammens. die folgende ist:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
44,83	13,47	11,79	4,49	4,79	11,60	2,34	6,16.

Vf. vermochte vorläufig nicht zu entscheiden, welche Rolle in diesem Glase das Wasser, ob die eines primären oder sekundären Bestandteiles, spielt. Auf die Glaszone folgt eine solche von Variolit, die etwa 10 cm breit ist. Recht bemerkenswert sind die in diesem Diabase so häufigen, bis kopfgroßen Einschlüsse eines feinkörnig rötlichen Kalksteines, in deren Nähe der Diabas stets eine schlackig-blasige Beschaffenheit angenommen hat. Wohl infolge der Hitzeeinwirkung sind fast alle größeren Kalksteinfragmente geborsten, das Diabasmagma ist auf den Spalten eingedrungen und hat den Kalkstein in schmalen Zonen marmorisiert. Der Schiefer, welcher zwischen beiden Diabaslagern sich hindurchwindet, ist hornfelsartig geworden u. von Glas u. Variolit durchsetzt. Im Dünnschliffe ist die Farbe des reinen Glases eine hellgrüne; letzteres ist zum Teil doppelbrechend u. negativ u. verhält sich sonach optisch wie gepreßtes Glas oder eingetrocknete Gelatine; hinsichtlich seiner sonstigen Struktur zeigt es globulitische, fibroide, pigmentär-krystallitische u. sphärolithische Entglasung. In der Nähe des Randes ist das Gestein an Olivin reich; dieser ist zum Teil stark korrodiert, in Serpentin umgewandelt oder durch Calcit ersetzt. Im Innern seiner Masse ist das Gestein arm bis frei an Olivin; in der Nähe der Kalksteineinschlüsse ist der Diabas reich an Glas u. Eisenerzen, fern von diesen hypidiomorph u. divergentstrahlig wie ein normaler Diabas. In der Nähe der ehemaligen Oberfläche ist derselbe olivinreich, augitarm, dicht bei dieser variolitisch, an der Oberfläche selbst Glas. Diese Vereinigung der verschiedenen Strukturen und Zusamm. innerhalb desselben Gesteinskörpers war für den Vf. Veranlassung, im Anschluß hieran Erörterungen über die Klassifikation der Diabas-Melaphyrgruppe anzustellen. Wie Lossen u. Gümbel stellt der Vf. das geologische Alter an die Spitze der Gliederung. Die betreffenden basischen Eruptivgesteine von körniger Struktur bis ausschließlich der Carbonformation werden als Diabase, die gleichen Gesteine der mesozoischen Periode als Melaphyr, diejenigen von der Tertiär- bis zur Jetztzeit als Basalte bezeichnet. Die porphyrischen Äquivalente dieser drei Gruppen werden als Porphyrite, mithin als Diabas-, Melaphyr-, Basaltporphyrit kenntlich gemacht; dem entsprechend werden die glasigen Ausbildungsformen unterschieden. Die olivinführenden Glieder als Olivindiabas, Olivinmelaphyr hervorgehoben. Unter Basalt wird dagegen schon ein olivinführendes Gestein verstanden u. von diesem olivinfreier Basalt abgetrennt. (ZDG. **41**. 491—544.) Sauer.

L. Duparc, *Über die Zusammensetzung der Portlandkalke der Umgebung von St. Imier*. Die nach ihrer stratigraphischen Stellung auf Grund der Spezialarbeit von Rollier genau fixierten Horizonte, welche die Proben geliefert haben, zeigen z. Teil recht erkleckliche Schwankungen in der Zus. Gemeinsam ist den analysierten Kalken ein mehr oder minder beträchtlicher Thongehalt, der von 0,6% auf 14% steigen kann; der Gehalt an Calciumcarbonat liegt zwischen 98,51 u. 83,87, derjenige an Magnesiumcarbonat zwischen 0,88—1,36. Ziemlich unvermittelt tritt zwischen den auch chemisch allmählich übergehenden Kalksteinschichten eine dolomitische Bank auf, in welcher der MgO-Gehalt gegen das Hangende u. Liegende plötzlich von 0,5 auf 10% steigt, was etwa 21% Carbonat entspräche. Alle unters. Kalksteine enthielten geringe, aber nicht quantitativ bestimmte Mengen von P_2O_5. (AGen. [3.] **23**. 323—34.) Sauer.

Analytische Chemie.

A. J. Moses, *Zusammenstellung nützlicher Lötrohrproben*. Es wird nicht die Ausführung der einzelnen Manipulationen beschrieben, sondern nur das Resultat der für die einzelnen Substanzen — etwa 40 Elemente — am meisten charakteristischen Proben angegeben. (Sch. **11**; ChN. **61**. 224—25. 232—34. 252—53 u. 260.) Bodl.

Jos. Reddrop, *Ein auf den Äquivalenten der Elemente beruhendes System der chemischen Reagenzien*. Im Anschlusse an die Mitteilung von Blochmann (**90**. I.

441) empfiehlt auch Vf., bei der Herstellung der Reagenzien auf deren Äquivalentgewicht Rücksicht zu nehmen. In des Vf's. Laboratorium ist seit langen Jahren ein System eingeführt, wonach die Konz. eines jeden Reagens auf der Flasche nicht in Prozenten, sondern in Faktoren des Äquivalentgewichtes angegeben ist. So ist eine H_2SO_4 vom D. 1,84 mit 36 E. bezeichnet, d. h. ein Kubikzentimeter enthält $36.\frac{98}{2}$ mg H_2SO_4. Vf. giebt Vorschriften für die Herstellung und Bezeichnung einer grofsen Anzahl gebräuchlicher Reagenzien. (ChN. **61**. 245—50 u. 256—58. 4/4. Crewe-Lab. L. und N. W. R.) BODLÄNDER.

Charles A. Burghardt, *Über einige Anwendungen des kaustischen Kalis oder Natrons mit Kohle zur qualitativen und quantitativen Analyse von Mineralien.* Zur leichteren Aufschliefsung vieler Mineralien mischt man die fein gepulverte Substanz mit etwa 10% ihres Gewichtes gepulverter Holzkohle und bringt die Mischung allmählich in einen Silbertiegel, in dem kaustisches Kali oder Natron in der etwa sechsfachen Menge der angewandten Substanz geschmolzen wird. Es entwickelt sich Wasserstoff und Kohlenoxyd, und CO_2 bleibt in der Schmelze. Es wurden nach dieser Methode Zinnstein, Wolframit, Chromeisenstein, Rutil, Titaneisen u. Schwerspat aufgeschlossen. Bei Aufschliefsung von Chromeisenstein hatte Vf. der Schmelze Ammonnitrat zugefügt, um das Chrom als Chromat in Lsg. zu bringen; es bildete sich aber nur Chromoxyd. (Proc. of the Manchester Lit. and Phil. Soc. **3**; ChN. **61**. 260—62.) BODLÄNDER.

L. Errera, *Über die mikrochemische Unterscheidung der Alkaloide und der Proteïnstoffe.* Man bringt die Schnitte der zu untersuchenden Gewebe in eine Lsg. von 1 g Weinsäure in 20 ccm absoluten A. Durch diese Lsg. werden die Alkaloide ausgewaschen und die Proteïne gefällt. Man kann nunmehr leicht erkennen, ob irgend eine mikrochemische Alkaloidreaktion des Gewebes wirklich auf ein Alkaloid oder auf ein Proteïn zurückzuführen ist; nur im letzteren Falle bleibt die Rk. nach der Behandlung mit weinsaurem A. erhalten. (Ann. de la Soc. belge de microsc. **13**; NRd. **5**. 270.) BODLÄNDER.

F. A. Gooch u. **R. W. Mar**, *Zwei Methoden zur direkten Bestimmung des Chlors in Gemischen von Alkalichloriden und Jodiden.* Die Methoden beruhen darauf, dafs HJ durch gewisse Oxydationsmittel, wie Ferrisalze u. salpetrige Säure zu J oxydiert wird, ohne dafs HCl angegriffen wird, und dafs bei bestimmten Verdünnungen das Jod durch Kochen der Lsg. entfernt werden kann, ohne dafs sich merkliche Mengen HCl verflüchtigen. Die Anwendung von Arseniat zur Zers. des HJ, die GOOCH u. BROWNING (**90**. I. 812) für die Bestimmung des Jods vorgeschlagen hatten, verbietet sich deshalb, weil das Arseniat nur bei gröfserer Konzentration, bei welcher HCl sich verflüchtigen würde, HJ vollkommen oxydiert. Zur Ausführung der Bestimmung des Chlors nach der einen Methode löst man die Substanz, die nicht mehr als 1 g KCl enthalten darf, in 400 ccm W. auf, fügt 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1), 2 g Ferrisulfat mit 3 ccm HNO_3 hinzu und kocht, bis ein in den Dampf gehängtes Stück rotes Lackmuspapier nach zwei Minuten nicht mehr die für Spuren von Joddämpfen charakteristische graublaue Färbung zeigt. Man fügt dann nochmals 1 ccm HNO_3 hinzu u. kocht weiter, bis der letzte Rest J aus der Fl. entwichen ist. Die in dem Kolben vollständig zurückbleibende HCl wird dann mit Silbernitrat bestimmt. — Wenn man keine HNO_3 zusetzt, so bildet sich, nachdem die Hauptmenge der HJ oxydiert ist, ein Gleichgewichtszustand zwischen dieser, dem Ferri- und dem Ferrosulfat, so dafs sich der Rest der HJ nicht oxydiert; HCl wird von so kleinen Mengen HNO_3 nicht angegriffen.

Nach einer zweiten Methode leitet man in die mit H_2SO_4 versetzte Lsg. der Chloride u. Jodide die aus 2 g Natriumnitrit durch verd. H_2SO_4 entwickelten Dämpfe

ein. Man kocht, bis die Fl. farblos ist, und rotes Lackmuspapier nicht mehr die graublaue Färbung annimmt. Auch bei dieser Methode bleibt HCl unangegriffen u. wird mit Silbernitrat bestimmt. (Sil. **39**. April; ChN. **61**. 235—36. 250—51 u. 258 bis 259. Kent. Lab. of Yale College.) BODLÄNDER.

Mario Zecchini, *Nachweis der Nitrate im Weine.* Die Abwesenheit von Nitraten im Weine bietet nicht Gewähr dafür, daſs kein W. hinzugefügt ist, da z. B. durch Fermentbildung die Nitrate zerstört werden können (BORGMANN, **88**. 874). Doch auch die Anwesenheit von Nitraten läſst nicht mit Sicherheit auf unerlaubte Manipulationen schlieſsen, da bei der Empfindlichkeit der Rk. es wohl möglich erscheint daſs dieselbe auch eintritt, wenn das zum Spülen der Fässer etc. verwendete W. sehr reich an Nitraten war u. nicht sorgfältig entfernt worden ist. Sodann ist der Nachweis der Nitrate in vielen Fällen nicht ganz leicht, und besonders die bei der Zufügung von schwefelsaurem Diphenylamin häufig auftretende braune Färbung erschwert das Erkennen der blauen Farbe, deren Erscheinen die Ggw. von Nitraten anzeigt, ungemein. Oft kann man sich helfen, indem man über die Lsg. von schwefelsaurem Diphenylamin in einem Probierröhrchen die zu untersuchende Flüssigkeit vorsichtig schichtet; in diesem Falle tritt an der Berührungsfläche die blaue Farbe vor der braunen auf.

Vf. schlägt schlieſslich ein neues Verfahren statt des zur Erkennung der Nitrate im Weine bisher üblichen vor: Man giebt 50—100 ccm Wein in eine Porzellanschale, stumpft die Säure mit einem geringen Überschuſs von Kalkwasser ab, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand möglichst von den Wänden los und fügt 20—30 ccm 92—95%igen A. hinzu. Nach etwa zehn Minuten langem Rühren filtriert man und verdampft den A. auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird in wenig W. gelöst u. mit einer Lsg. von schwefelsaurem Diphenylamin versetzt: er darf keine Nitrate enthalten. Zu dem auf dem Filter befindlichen Rückstande fügt man nun ca. 1 ccm W., rührt gut um u. setzt zu der einen Hälfte schwefelsaures Diphenylamin hinzu. Tritt eine starke blaue Färbung auf, so verdünnt man die andere Hälfte u. nimmt wiederum die Hälfte zu einem neuen Vers. etc., so kann man auch ein Urteil über die Menge der im Weine enthaltenen Nitrate gewinnen. (Staz. **18**. 35—40. Königl. Enolog. Stat. Asti.) LE BLANC.

F. Scheiding, *Über die Bestimmung des Nitratstickstoffes nach der Schulze-Tiemann'schen Methode und einen praktischen Apparat dazu.* Zum Auffangen des entwickelten NO bedient sich Vf. nachstehender *Gasbürette*, die auch bei der DUMAS'schen N-Bestimmung praktisch zu verwerten ist. Dieselbe besteht aus einem, von 100—180 ccm in $^1/_5$ ccm geteilten Rohre mit einer kugelförmigen Erweiterung oben, die durch einen einfach durchbohrten Glashahn *H* (Fig. 2 und 3) mit einem kleinen Trichter von ca. 20 ccm Inhalt in Verb. steht. Unten endigt dieses Meſsrohr glatt cylindrisch u. ist vermittels eines kurzen Gummischlauches ohne Zwischenraum mit einem eigenartigen Ansatz *F* versehen. *H* wird mit dem Gaszuleitungsrohr verbunden, während das weitere Rohr *L* die Lauge aufnimmt. Zwischen dem Austritt von *G* und der 180 ccm-Marke muſs ein Raum von wenigstens 10 ccm bleiben. Die Bürette ist ihrer ganzen Länge nach mit einem Kühlrohr versehen, innerhalb dessen ein Thermometer *T* hängt. *L* wird durch einen weiten u. hinlänglich langen Schlauch mit dem Bodentubus einer $^1/_2$ l-Flasche verbunden, welche zum Füllen der Bürette mit NaOH-Lsg. (D. 1,25; 225 g NaOH in 1 l) und zum Ablesen des Gasvolums, als Niveaurohr, dient. Die NaOH-Lsg. ist noch brauchbar bis zu D. 1,10—1,15. Die $FeCl_2$-Lsg. sei kalt gesättigt. Der Zersetzungskolben fasse 200—250 ccm; die Substanz wird darin mit möglichst wenig W. übergossen, der Gummistopfen festgebunden u. bei geschlossenem Quetschhahn *H* durch flottes Kochen alle Luft durch die unten zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchen 2 u. 3 ausgetrieben, wobei die in

dem Reagensglase befindliche geringe Menge Absperrwasser noch sieden muſs. Dann schlieſst man Quetschhahn 5, öffnet sogleich 4, so daſs die in Röhrchen 1 befindliche Luft in die Bürette tritt. Nun schlieſst man 4 und entfernt die Flamme, füllt 20 bis 25 ccm $FeCl_2$-Lsg. in das dieserhalb mit Marken versehene Reagensrohr, läſst sie durch Öffnen von 5 in den Kolben einsaugen und hierauf ebenso 8—10 ccm konz. HCl und dann noch zweimal einige Kubikzentimeter W. zum Spülen von 2 u. 3; Rohr 2 darf keine Spur $FeCl_2$-Lsg. mehr enthalten. Nun erwärmt man ganz mäſsig den Kolben (der sich einige Centimeter über dem Drahtnetz befindet), füllt die Bürette ganz, schlieſst *H* u. setzt unter die Bürette eine Schale mit kaltem W. zur Kühlung von *A* u. *L*. Entsteht Druck im Kolben, so öffnet man 4 vorsichtig, treibt durch mäſsiges Erhitzen alles NO in die Bürette, wozu ½ Stunde und Eindampfen

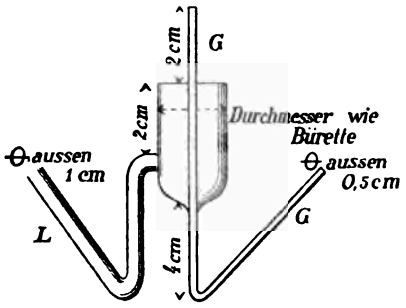


Fig. 2.

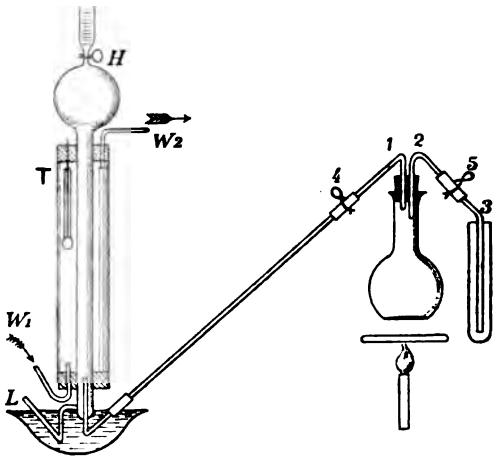


Fig. 3.

der Salzlsg. bis zum beginnenden Spritzen erforderlich ist. (Austreiben des letzten Restes NO durch CO_2 nach Spiegel ist überflüssig.) Nach vollendeter Destillation wird 4 geschlossen, 5 geöffnet und die Flamme entfernt, worauf der Kolben auf's neue beschickt werden kann. — Während der Destillation soll das Kühlwasser annähernd, am Schluſs genau die Temperatur wie ein dicht an der Bürettenkugel hängendes Thermometer zeigen; bei genauen Analysen gleicht man D. der Lauge in Flasche und Bürette dadurch aus, daſs man 1—2mal Lauge mittels einer Pipette in den Trichter giebt und durch *H* einsaugen läſst. Beim Ablesen darf man der Bürettenkugel nicht nahe kommen. — Es berechnen sich:

$$\% \text{ N} = \frac{v(b-f)\ 273.0{,}6281\ .\ 100}{760\,(273+t)\quad g},$$

wobei v = Vol. bei t^0 und b mm Druck; b = Druck in Millimetern bei 0°; f = Spannung der Lauge (7% NaOH-Lauge nach BAUMANN's Tabellen); g = Gew. der Substanz in mg; 0,6281 = Gew. von ½ ccm N in mg. Dann ist: $\frac{273.0{,}6281 \times 100}{760}$ = 22,562, und wenn: $\frac{22{,}562}{273+t} = k$ ist, so: $\% \text{ N} = \frac{v(b-f)k}{g}$ oder $= \log v + \log(b-f) + \log k - \log g$. Vf. hat die Werte von k von 11—26° berechnet. (ChZ. **14**. 535—37.) HEFELMANN.

G. Lunge, *Zur volumetrischen Bestimmung der Thonerde im Natriumaluminat und anderen Verbindungen derselben.* Bei seinem Vorschlage zur Analyse des Natriumaluminates (**90.** I. 926) hatte Vf. übersehen, daſs eine ähnliche Methode von CROSS und BEVAN (**89.** II. 209) empfohlen worden war, u. daſs noch früher K. J. BAYER (ZA. **85.** 542) denselben Weg eingeschlagen hatte. — Aus Verss. mit reinem Natriumaluminat (frei von SiO_2) ergab sich dem Vf. gemeinsam mit REY, daſs die Annahme von CROSS u. BEVAN irrtümlich ist, wonach Methylorange neutrale Rk. anzeigt, wenn das *saure* Sulfat gebildet wird, in welchem $2Al_2O_3$ auf $5SO_3$ kommen. In Wirklichkeit tritt Neutralität erst bei Bildung des *neutralen* Sulfates $Al_2(SO_4)_3$ ein; nur erfordert die Lsg. der kolloidalen Al_2O_3 u. damit das Eintreten der neutralen Rk. in der Kälte sehr lange Zeit. Man muſs deshalb, um die Rk. zu beschleunigen, mit Methylorange bei mäſsiger Wärme titrieren. — Was den von CROSS u. BEVAN erhobenen Einwurf gegen des Vf.'s Methode zur Wertbestimmung der kaustischen Soda angeht, daſs nämlich dabei die Thonerde als Soda bestimmt wird, so kommen von ihr in käuflichem Ätznatron nur unbestimmbare Spuren vor, u. nur bei Unters. des „Bodensatzes" kann der Gehalt an Thonerde (2—3%), wenn Methylorange als Indikator verwandt wird, zu Irrtümern führen. (ZAng. 1890. 293—300.) BODLÄNDER.

R. Zaloziecki, *Bestimmung des Ferrocyans in gebrauchten Gasreinigungsmassen.* Die vom Vf. (**90.** I. 878) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Ferrocyans in Blutlaugensalzschmelzen läſst sich auch zur Unters. gebrauchter Gasreinigungsmassen anwenden. Man muſs in diesem Falle die M. mit Alkalien aufschlieſsen u. zur Verjagung des NH_3 mit einem Überschuſs von Kali kochen; die alk. Lsg. muſs mit verd. Säure neutralisiert werden. Um den störenden Einfluſs der dabei entstehenden Kalisalze zu vermeiden, setzt man zu der Lsg. vor der Umsetzung mit Zinkcarbonat gemessene Mengen titrierter Alkalicarbonatlsg. u. darauf erst das Zinkcarbonat. (ZAng. 1890. 301—2. Zürich. Lab. des Polytechnikums.) BODLÄNDER.

J. Mayrhofer, *Neue Methode zur schnellen Bestimmung des Bleies in Zinnlegierungen.* Vf. gedenkt, eine neue Methode auf das Verhalten alk. Pb-Lsgg. zu H_2O_2 zu gründen. (VBayr. IX.; PCH. **31.** 321.) HEFELMANN.

R. Rubner, *Eine Reaktion des Kohlenoxydblutes.* WELZEL (**89.** II. 942) hat beobachtet, daſs man mit fast allen Fällungsmitteln für Eiweiſs gewisse mehr oder minder charakteristische. Unterschiede zwischen normalem und CO-Blut erhält. Vf. fand, daſs auch Bleiessig zur Unterscheidung sich gut eignet. Zu den Blutsorten setzt man in nicht zu engen Röhren das 4--5fache Vol. Bleiessig zu und schüttelt (1 Min.) kräftig. Das CO-Blut hält sich schön rot, normales Blut wird bräunlich. Die Differenzen werden beim Stehen noch deutlicher. Auch bei Mischungen von CO-Blut mit normalem Blut (1 auf 8—9 Tle. des letzteren) waren die Farbendifferenzen noch erkennbar. Von den übrigen Rkk. ist die von SALKOWSKY mit H_2S und die von WELZEL mit K_4FeCy_6 und Essigsäure die haltbarste. (AH. **10.** 397—98. Marburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. Vulpius, *Über Prüfung von Diuretin.* Die unter obigem Namen zuerst in den Handel gebrachte Verb. von Theobromin, Na und Salicylsäure hat sich als ein reines, von störenden zentralen Nebenwirkungen freies Diureticum bewährt. Vf. macht darauf aufmerksam, daſs Diuretin nicht mit dem Caffeïno-Natrium salicylicum, das lediglich eine Mischung von Caffeïn mit Natriumsalicylat repräsentiert, vergleichbar, sondern als eine molekulare Verb. von Theobromin-Natrium u. Natriumsalicylat aufzufassen ist. An Stelle des Trivialnamens Diuretin schlägt Vf. die pharmazeutische Bezeichnung: Theobromino-Natrium cum Natrio salicylico, entsprechend dem deutschen Ausdrucke: Theobrominnatrium-Natriumsalicylat vor. Die Darst. des Diuretins erfolgt nach dem Vf. vermutlich in der Weise, daſs 1 Mol. Theobromin ($C_7H_8N_4O_2 = 180$) mit 1 Mol. NaOH (= 40) in verd. Lsg. zusammengebracht u. nach der augenblicklich

unter Abspaltung von 1 Mol. W. erfolgenden Lsg. des Theobromins noch 1 Mol. Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH)COONa$ = 160, hinzugefügt wird. Durch Eindampfen dieser Lsg. erhält man 362 Tle. der Doppelverb. $C_7H_7N_4O_2Na.C_6H_4(OH)COONa$, welche 49,7% Theobromin enthalten muſs.

Bei der Unters. von Diuretin auf vorschriftsmäſsige Beschaffenheit ist, abgesehen von dem Verlangen der Farblosigkeit, Geruchlosigkeit u. leichten und vollständigen Löslichkeit in W., auf den Theobromingehalt, die Reinheit des Theobromins u. auf den Salicylsäuregehalt zu prüfen.

Theobromin. 2 g Diuretin werden in einem Porzellanschälchen in 10 ccm W. durch gelindes Erwärmen gel. Man neutralisiert mit n. HCl und Lackmus als Indikator, wozu 5 ccm erforderlich sind, u. macht die Fl. durch einen Tropfen verd. NH_3 alk., rührt gut durch u. läſst unter öfterem Umrühren bei Zimmertemperatur 3 Stdn. lang stehen, worauf man das abgeschiedene Theobromin auf ein 8 cm messendes, tariertes Filter bringt. Das durch schwaches Absaugen vermehrte Filtrat wird zum Nachspülen des im Schälchen verbliebenen Theobrominrestes benutzt und nunmehr der Inhalt des letzteren nach erneutem mäſsigen Absaugen zweimal mit je 10 ccm kaltem W. gewaschen, hierauf in dem Filter bei 100° getrocknet u. gewogen. — Das Gew. des Theobromins aus vom Vf. selbst darst. Diuretin betrug stets 0,82—0,83 g. In den Waschwässern verblieben erfahrungsgemäſs 0,13 g Theobromin, so daſs die Gesamtmenge 0,96 g = 48 % betrug. Die Differenz gegenüber der theoretischen Menge von 49,7 % ist auf hartnäckig zurückgehaltenes W. zurückzuführen. — Der Mindestgehalt an Theobromin soll in dem Handelsdiuretin 46,5 % betragen. Das Theobromin schmelze beim vorsichtigen Erhitzen, sei sublimierbar, verbrenne ohne Rückstand u. sei ll. in Natronlauge.

Salicylsäure. Annähernde Bestimmung. Das bei Abscheidung des Theobromins erhaltene Filtrat nebst Waschwässern wird im Scheidetrichter mit 30 ccm Ä. durchgeschüttelt, mit 2 g 25%iger HCl angesäuert, wieder durchgeschüttelt und der Ä. verdunstet. Der Rückstand betrage 0,77 g; ist derselbe schwerer, so liegt ein unzulässiger %-Gehalt an Natriumsalicylat oder eine Verb., bezw. Mischung des letzteren mit Theobrominsalicylat vor.

Will man nur erfahren, ob ein Theobromin- u. kein Caffeïnpräparat vorliegt, so neutralisiere man die Lsg. von 1 g Diuretin in 5 ccm W. mit verd. HCl, wodurch unter milchiger Trübung ein Theobromin-Nd. entsteht, der sich in Natronlauge sofort wieder löst. Die Ausschüttelung mit dem gleichen Vol. Chlf. darf nur 0,005 g Rückstand ergeben: ein Mehr würde auf Gw. des in Chlf. ungleich leichter l. Caffeïns deuten. — Unter dem Namen: Theobrominum Natrio-salicylicum sind Präparate im Handel mit nur 30—38% Theobromin u. bis über 60% Natriumsalicylat, während Vf. im eigentlichen Diuretin 44—48% Theobromin fand. (PCH. **31**. 311—14.) HEFELM.

Weigle, *Nachweis des Saccharins.* Die Methoden beruhen entweder auf der Überführung des Saccharins in Salicylsäure u. dem Nachweis dieser mit Fe_2Cl_6 oder auf dem Nachweis des S im Saccharin durch Überführung in SO_3. Von den angeführten Methoden von BÖRNSTEIN, HERZFELD, PINELLE-SCHMITT u. ALLEN giebt Vf. der HERZFELD'schen Methode den Vorzug. (VBayr. IX.; PCH. **31**. 321.) HEFELMANN.

Medicus, *Über den Salicylsäurenachweis im Weine.* Vf. hat beobachtet, daſs, wenn man 100 ccm in bekannter Weise nach RÖSE zweimal ausschüttelt, den zweiten Ä.-PAe.-Auszug vorsichtig verdunstet, den Rückstand mit einigen Kubikzentimeter W. aufnimmt u. nun eine verd. Fe_2Cl_6-Lsg. hinzufügt, eine Salicylsäurereaktion ohne Ggw. von Salicylsäure eintritt. Vf. konnte aus einer gröſseren Menge Trester ein schwach gelb gefärbtes Öl gewinnen, das sich an der Luft bald braun färbte u. mit Fe_2Cl_6 die bekannte Salicylsäurereaktion zeigte. Das Öl geht mit Wasserdämpfen über, swl. in W., ll. in Ä. Die Färbung ist in keiner Weise von derjenigen der

Salicylsäure zu unterscheiden. Vf. schlägt vor, zur Salicylsäurebestimmung nur 50 ccm Wein auszuschütteln u. den Ä.-PAe.-Rückstand mit mindestens 10 ccm W. aufzunehmen. Nach dieser Methode gearbeitet, wurde in Rotweinen u. in petiotisierten Weinen, welche vier Tage auf den Trestern gelegen waren, nie eine Rk. erhalten. (VBayr. IX; PCH. **31**. 322—23.) HEFELMANN.

A. Hilger, *Nachweis und Bestimmung des Saccharins.* Vf. zieht ebenfalls die auf Überführung des S im Saccharin in SO_2 gegründeten Methoden vor u. verfährt, um zu vermeiden, daſs beim Ausschütteln mit Ä. Proteïnstoffe mit in Lsg. gehen, wie folgt: Die saccharinhaltige Fl. wird konzentriert u. die Ausschüttelung durch ein Gemisch gleicher Teile Ä. u. PAe. bewirkt. SO_2, ebenso starke Gipsung der Weine beeinflussen die Best. nicht. Zur quantitativen Saccharinbestimmung schlägt Vf. vor Verdampfen der saccharinhaltigen Fl. mit 1—2 ccm H_3PO_4 bis zum dicken Extrakt u. Zufügen von Sand (wie bei Glycerinbestimmungen), Aufnehmen, bezw. Ausziehen dieses Extraktes mit Ä.-PAe. bei 30—40°, Aufnehmen des Rückstandes mit W., Zusatz von Na_2CO_3, Eintragen der Sodasaccharinmischung, in kleinen Portionen, in schmelzenden Salpeter. (VBayr. IX; PCH. **31**. 321.) HEFELMANN.

F. Ballario u. **C. A. Revelli**, *Untersuchungen über die Methoden, welche bisher vorgeschlagen sind, die wichtigsten Bestandteile der Kuhmilch schnell zu ermitteln.* Vf. haben eine groſse Anzahl von Verss. angestellt, um den Wert der vorhandenen Methoden der Milchanalyse zu prüfen. Wesentlich Neues ist nicht gegeben. Hervorzuheben ist, daſs der mit dem Laktobutyrometer ermittelte Fettgehalt hinter dem wahren um so mehr zurückbleibt, je mehr die Milch mit W. verdünnt ist; das Maximum der Abweichung tritt ein bei einer Mischung, die in 100 Tln. 30 Tle. zugesetztes W. enthält. Bei stärkerer Verdünnung nimmt die Abweichung ab. — Sodann sind noch die Formeln einer Prüfung unterworfen worden, die die Beziehungen des $D.^{15}$ der Milch (s), der prozentischen Menge des getrockneten Rückstandes (t) u. der Fettsubstanz (f) darstellen sollen; als die besten haben sich die alten von FLEISCHMANN u. MORGEN gegebenen Formeln erwiesen:

$$t = 1{,}173\,f + 2{,}71\left[\frac{100\,s-100}{s}\right];\quad f = 0{,}852\,t - 2{,}31\left[\frac{100\,s-100}{s}\right];\quad s = \frac{1000}{1000-3{,}75\,(t-1{,}2\,f)}$$

(Staz. **18**. 113—55. [30. Jan.] Städt. chem. Lab. zu Turin.) LE BLANC.

Domenico Martelli, *Über die zur Bestimmung einiger Bestandteile des Weins dienenden Methoden, welche durch die letzten in Italien aufgestellten analytischen Normen vorgeschrieben sind* (Staz. **16**. 649). Vf. bemängelt einige dort gegebene Vorschriften, ohne jedoch etwas Besseres an die Stelle setzen zu können. Die Bestimmungen von *Tannin* u. von *Glycerin* geben keine genauen Resultate. In Bezug auf die Bestimmung von Tannin ist in den erwähnten Vorschriften auſserdem angegeben, daſs man sich einer 20%igen Kaliumpermanganatlsg. bedienen solle, während sich bei Zimmertemperatur 1 Tl. $KMnO_4$ erst in 15—16 W. löst; eine 0,2%ige Lsg. thut die besten Dienste. (Ist wahrscheinlich auch nur ein Druckfehler gewesen. D. Ref.) (Staz. **18**. 321—30. [8. März].) LE BLANC.

H. Claassen, *Einwirkung des Bleiessigs auf alkoholische Zuckerlösungen.* In den Arbeiten über die Unters. von Rüben, Rübensäften etc. mittels A. finden sich sehr verschiedene Angaben über die Mengen Bleiessig, welche man den alkoh. Lsgg. zusetzen soll. Da man durch den Bleiessig nicht nur eine Klärung, sondern auch eine Ausfällung drehender Nichtzuckerstoffe bezweckt, so dürfte die richtigste Vorschrift wohl diejenige sein, daſs man gerade so viel Bleiessig zusetzt, als zur Ausfällung des fällbaren Nichtzuckerstoffe nötig ist. Der Punkt aber, wo man mit dem Bleiessigzusatz aufhören soll, läſst sich bei verschiedenartigen Stoffen a priori schwer oder gar nicht bestimmen. Hat man es jedoch mit ziemlich gleichartigen Prodd. zu thun,

so wird die zur Ausfällung nötige Menge Bleiessig innerhalb sehr enger Grenzen gleichmäfsig grofs sein. Ein geringer Überschufs wird aber dennoch meistens vorhanden sein u. es ist daher sehr nützlich, wenn man sich darüber klar wird, welchen Einfluſs dieser Überschufs u. überhaupt der Bleiessigzusatz auf die Polarisation des Zuckers in alkoh. Lsg. ausübt. Dafs ein gröfserer Bleiessigüberschufs Polarisationsverminderung hervorruft, ist besonders für die alkoh. Rübenuntersuchungsmethoden seit langer Zeit bekannt. In neuerer Zeit hat sich dann namentlich Weisberg bemüht, den Nachweis der Polarisationsverminderung an reinen Zuckerlsgg. zu bringen. Diese Resultate lassen sich aber nicht ohne weiteres auf die Praxis der alkoholischen Untersuchungsmethoden übertragen, da Weisberg mit reinen Zuckerlsgg. arbeitete, welche stets ungefähr den gleichen Prozentgehalt an A. enthielten. Schliefslich hat auch Weisberg auf die Wirkung, welche verschiedene Mengen Bleiessig, bez. Bleiessig von verschiedener Zus. ausübt, keinen Wert gelegt. Es erschien daher dem Vf. von Interesse, alles dies bei seinen Verss. zu berücksichtigen.

Zunächst wurde der *Einfluſs des Bleiessigs auf alkoh. Zuckerlsgg. bei gleichzeitiger Erzeugung eines indifferenten Nd.* untersucht. Angewandt wurde ein invertzuckerfreier Krystallzucker, welcher keine Spur von Sulfaten enthielt, der Bleiessig war von verschiedener Zus., zur Erzeugung eines indifferenten Nd. wurde den alkoh. Zuckerlsgg. teilweise Tannin zugesetzt. Es ergab sich folgendes: Bleiessig sowohl als auch Bleizucker verringern die Polarisation reiner alkoh. Zuckerlsgg., u. diese Verringerung ist um so gröfser, je alkoholreicher u. je zuckerreicher die Lsg. ist, u. je mehr Bleiessig zugesetzt wird. Jedoch ruft der Zusatz geringerer Mengen Bleiessig bis zu 1 ccm auf 100 ccm der alkoh. Zuckerlsg. die verhältnismäfsig stärkste Polarisationsverminderung hervor. Letztere ist endlich um so gröfser, je stärker bleihaltig der Bleiessig ist. Frisch bereiteter Bleiessig scheint aufserdem etwas stärker einzuwirken als älterer von gleichem D. Auch scheint ein mehr alkal. Bleiessig gröfsere Wirkung zu haben und infolge dessen auch Bleiessig eine gröfsere als Bleizucker. Bei allen diesen Verss. waren die Filtrate von den Bleiessigniederschlägen alkal. Ein weiterer Vers. zeigte indes, dafs auch eine ziemlich starksaure Rk. der alkoh. Zuckerlsg. die Polarisationsverminderung nicht verhindert, sondern nur ganz wenig abschwächt. Durch den Bleiessig findet thatsächlich eine Ausfällung von Zucker statt, wahrscheinlich besteht das ausgefällte Saccharat aus Tribleisaccharat, $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$.

Einfluſs des Bleiessigs auf salzhaltige alkoh. Zuckerlsgg. Angewandt wurden Salze, deren Anwesenheit in den Rüben nachgewiesen ist, und welche mit Bleiessig Ndd. geben: Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumoxalat, Natriumphosphat. Der grofse Einfluſs, welchen diese Salze auf die Polarisationsverminderung haben, ist verständlich, da durch Umsetzung derselben mit dem Bleiessig unl. Bleisalz u. freies Alkali entstehen mufs, letzteres aber sofort die Bildung des unl. Bleisaccharats bewirken mufs. In der That konnte hier der ausgefällte Zucker in dem Nd. nachgewiesen werden. Säuert man die Zuckerlsg. so weit mit Essigsäure an, dafs sie auch nach Zusatz des Bleiessigs neutral oder schwach sauer bleibt, so vermindert sich die Polarisationsverringerung (durch Bindung des freien Alkalis).

Einfluſs des Bleiessigs auf alkoh. Zuckerlsgg. bei Gegenwart organischer u. unorganischer Nichtzuckerstoffe. Die organischen Nichtzuckerstoffe verhindern die Polarisationsverminderung durch unorganische Stoffe, auch ein grofser Salzgehalt von 0,6 g bleibt infolge dessen ohne jeden Einfluſs. Die Erklärung für diese Wirkung der organischen Nichtzuckerstoffe wird durch zwei Eigenschaften derselben gegeben: diejenigen organischen Stoffe, welche durch Bleiessig nicht gefällt werden, verhindern mehr oder weniger die Ausfällung des Zuckers. Der andere Teil der organischen Stoffe geht mit dem Bleiessig unl. Verbb. ein u. zwar in der Weise, dafs bei ungenügendem Bleiessigzusatz alles Blei, sowohl das als Bleioxyd vorhandene, als auch das an Essigsäure gebundene ausgefällt wird u. somit keine Wirkung auf den Zucker

ausüben kann. Wird aber Bleiessig im Überschusse zugesetzt, so wird zunächst das Bleioxyd, also derjenige Bestandteil, welcher die Alkalien aus den Salzen frei machen könnte, durch die organischen Stoffe gebunden. Sollte aber trotzdem noch überschüssiges Bleioxyd auftreten und Alkalien aus den Salzen frei machen, so werden diese sofort auf die gelöst gebliebenen organischen Stoffe einwirken, Verbb. mit denselben eingehen u. dadurch der Einw. auf den Zucker in Ggw. von Bleiacetat entzogen werden. Die organischen Stoffe wirken also ähnlich wie oben die Essigsäure.

Als *Schlufsfolgerungen für die alkoh. Untersuchungsmethoden* ergeben sich folgende: Aus reinen alkoh. Zuckerlsgg., sowie solchen, welche als Nichtzuckerstoffe nur Salze enthalten, fällt Bleiessig ganz erhebliche Mengen Zucker aus. Solche Lsgg. müssen also, soweit sie überhaupt mittels A. untersucht werden sollen, ohne Bleiessigzusatz analysiert werden. In der Praxis der Rübenzuckerfabrikation kommen aber derartige Prodd. nicht vor. Je mehr organische Nichtzuckerstoffe zugegen sind, desto weniger hat man zu befürchten, dafs selbst ein merklicher Überschufs an Bleiessig Zucker ausfällt. Daher wird eine Zuckerfällung bei den rohen Rübensäften u. den alkoh. Extrakten der Rüben ganz sicher nicht stattfinden, wenn nur der Bleiessig einigermafsen vorsichtig zugesetzt wird u. nicht zu stark bleioxydhaltig ist. Da die meisten Nichtzuckerstoffe bereits durch Bleizuckerlsg. gefällt werden, so thut man gut, einen mit wenig PbO bereiteten Bleiessig für die Alkoholpolarisationen zu nehmen. Als Vorschrift zur Darst. eines solchen empfiehlt sich folgende: In 1 l W. werden 300 g Bleizucker unter schwacher Anwärmung gelöst u. die Lsg. mit 30 g Bleiglätte einige Zeit geschüttelt. Dann wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat gut verschlossen aufbewahrt. Ein solcher Bleiessig hat ein D. von ungefähr 1,18—1,19. (ZRüb. 1890. 385—405.) SACHSSE.

Patente.

J. R. France, New-York. *Entwässern von nitrierter Cellulose und die dazu benutzten hydraulischen Pressen bei der Fabrikation von Celluloid.* Durch dieses Verfahren soll besonders breiartige Nitrocellulosemasse in grofsen Mengen ohne Explosionsgefahr entwässert werden. Man schichtet die M. zwischen Zeugstücken in mehreren Lagen übereinander auf, wozu geeignetenfalls noch Zwischenlagen aus Campher und Farbstoffen treten, und preſst durch die Lagen, nachdem sie in der hydraulischen Presse möglichst stark abgepreſst sind, zur Entfernung des durch Druck allein nicht entfernbaren Wassers komprimierte Luft, dann A. und schliefslich wieder Luft zur Austreibung des A. Zu diesem Zwecke ist die hydraulische Presse mit einem besonderen Preſskasten verbunden. Derselbe ist zum Auseinandernehmen eingerichtet und mit einem Kopfstücke mit starker Siebscheibe und Fufsstück versehen, sowie ferner mit einem an den gegenüber liegenden Kanten auseinander zu nehmenden Behälter mit auswechselbarem falschen Boden. Luft und A. treten oben durch die Siebscheibe des Kopfstückes in den Preſsstofs ein und unten durch den falschen Boden wieder aus. (Pbl. 11. 318. DRP. 50 921. 4/12. 88.)

R. Gartenmeister, Berlin. *Gewinnung reiner Gallusgerbsäure.* Wird gerbstoffhaltiges Material mit Essigäther extrahiert, das ätherische Extrakt zur Trockne gebracht und mit W. aufgenommen, so resultiert eine Emulsion, aus welcher die ungelösten Stoffe: Fett, Chlorophyll, Harz etc. sich nicht absetzen. Durch lebhafte mechanische Bewegung, Rühren mittels geeigneter Rührvorrichtungen, Schütteln in rotierenden Trommeln, Einblasen komprimierter Luft oder durch Ausschleudern in Zentrifugen können dieselben indessen leicht zum Zusammenballen gebracht und darauf durch Filtrieren oder Dekantieren abgeschieden werden. Die nur wenig gefärbte Lsg. der Gerbsäure wird darauf zur Trockne gebracht. Die Abscheidung der genannten Stoffe gelingt eben so leicht durch Zugabe löslicher Kupfer-, Blei- oder Zinksalze zur wss. Lsg. und Ausfällen der Metalle durch Schwefelwasserstoff. (Pbl. 11. 289. DRP. 51 326. 23/6. 89.)

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Guajacolcarbonsäure.* In gleicher Weise, wie die Carbonsäuren des Phenols und seiner Homologen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 29 939 nebst Zusätzen 33 635 und 38 742 dargestellt werden, läfst sich aus dem Guajacol eine Methoxyoxybenzoësäure erhalten. Zu dem Zweck wird Guajacolnatrium entweder bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck mit Kohlensäure gesättigt u. über 100° erhitzt oder direkt in der Hitze unter Druck mit Kohlensäure behandelt. Das Reaktionsprod. wird in W. gel. u. mit einer Mineralsäure versetzt, worauf die Guajacolcarbonsäure krystallinisch ausfällt. Dieselbe schm. bei 148—150°; sie soll zur Herstellung von Azofarbstoffen sowie als Antisepticum und Antipyreticum Verwendung finden. (Pbl. **11**. 338. DRP. 51 381. 4/4. 89.)

B. Philips, Aachen, u. **L. Diehl**, *Darstellung von Fehling'sche Lösung nicht reduzierenden Acetylderivaten des unsymmetrischen Methyl- oder unsymmetrischen Äthylphenylhydraxins.* Das unsymmetrische Methyl-, bez. Äthylphenylhydrazin wird mittels Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid acetyliert. Die erhaltenen Acetylderivate sollen medizinische Verwendung finden. (Pbl. **11**. 352. DRP. 51 597. 16/3. 89.)

L. Mond, Northwich, und **C. Langer**, South-Hampstead, *Verfahren, Gase von Kohlenoxyd u. Kohlenwasserstoff zu befreien.* Um die durch Destillation von Kohle, Koks, Anthracit u. dergl. mit oder ohne Anwendung von Wasserdampf gewonnenen Gase, die zu einem nicht unerheblichen Teile aus Wasserstoff u. Kohlenoxyd neben Kohlenwasserstoffen und Kohlensäure bestehen, von dem Gehalt an Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung äquivalenter Mengen Wasserstoff möglichst vollsändig zu befreien, leitet man diese Gase bei einer Dunkelrotglut nicht übersteigenden Temperatur (350—450° C.) über metallisches Nickel oder Kobalt. Diese Metalle bewirken die Zerlegung der Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenstoff, sowie die Zers. des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohlenstoff. Der hierbei abgeschiedene und mit dem Nickel, bez. Kobalt verbundene Kohlenstoff wird durch Behandeln der Carbide mit Wasserdampf bei annähernd gleicher Temperatur in Kohlensäure u. Wasserstoff ohne Bildung von Kohlenoxyd übergeführt.

Die bei diesem Prozesse eintretenden Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$\text{a)}\quad \begin{matrix} 2CO \\ CH_n \end{matrix} + Ni_x = \begin{matrix} Ni_xC \\ Ni_xC \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ H_n \end{matrix}$$

$$\text{b)}\quad Ni_xC + 2H_2O = Ni_x + CO_2 + 2H_2.$$

(Pbl. **11**. 356. DRP. 51 572. 14/6. 89.)

A. Reychler, Brüssel, *Chlordarstellung.* Ein wasserhaltiges Gemenge von 1 Mol. Manganchlorür mit 1 Mol. Magnesiumchlorid und 1—2 Mol. Magnesiumsulfat wird zur Trockne gebracht u. sodann in Berührung mit Luft zur dunklen Rotglut erhitzt, wobei Salzsäure entweicht, welche nur wenig mit Chlor verunreinigt ist. Der Rückstand, welcher aus entwässertem Magnesiumsulfat und Magnesiummanganoxyd besteht, wird mit Salzsäure vers., infolge dessen Chlor (ein Viertel oder mehr des in der Säure vorhandenen) entwickelt wird, u. von neuem die Lsg. von Manganchlorür, Magnesiumchlorid u. Sulfat entsteht, von welcher das Verfahren ausgeht. Auf diese Weise wird dasselbe zu einem kontinuierlichen, welches fast die ganze Menge der verbrauchten Salzsäure in freies Chlor verwandelt.

In dem als Ausgangsprod. des Prozesses dienenden Gemenge kann ein Teil (bis zu einem Drittel) des Manganchlorürs durch die äquivalente Menge von Magnesium- oder Calciumchlorid, das Magnesiumchlorid teilweise oder ganz durch Calciumchlorid, das Magnesiumsulfat teilweise oder ganz durch Calciumsulfat oder sogar durch Mangansulfat ersetzt werden. (Pbl. **11**. 333. DRP. 51 450. 23/7. 89.)

Ch. A. Doremus, New-York, *Reinigen und Weichmachen von Wasser.* Zum Ausfällen von Calcium, Magnesium oder Aluminium aus harten Wässern etc. dient Fluornatrium, Fluorkalium, Fluorammonium, Fluorwasserstoffsäure oder Kryolith. (Pbl. **11**. 367. DRP. 51 601. 29/5. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 17. Juni 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 2. 9. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. T. Wenzell, *Über die Ausdehnung nicht flüchtiger Oele.* Vf. hat die Ausdehnung nicht flüchtiger Öle pflanzlichen und tierischen Ursprungs (Olivenöl, Senfsamenöl, Baumwollsamenöl, Schmalzöl, Ricinusöl, Pottwalthran und Dorschleberthran) innerhalb der Temperaturen 16,6 und 44,4° mittels eines Dilatometers von 500 bis 510 ccm Inhalt gemessen u. gefunden, dafs dieselben innerhalb dieser Temperaturen nicht nur gleichmäfsig verläuft, sondern bei allen genannten Ölen eine gleich grofse ist. Unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoëffizienten des Glases (0,00002663) fand Vf. den absoluten kubischen Ausdehnungskoëffizienten der nicht flüchtigen Öle zu 0,0020663. (Pharmac. Record; Anl. **15**. 114—16.) HEFELMANN.

Ward Coldridge, *Über die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Zinnchlorids und über die Bedeutung der erhaltenen Resultate auf die Probleme der elektrolytischen Leitung und der chemischen Wirkung.* II. *Theoretische Betrachtungen* (**90**. I. 953). Die Ursache, weshalb reines Zinnchlorid nicht leitet, liegt ebenso wie bei dem W., der HFl, der HCl in der chemischen Homogenität dieser Verbb. HFl und HCl sind die einzigen Formen, in denen H und Fl, H und Cl zusammentreten; H_2O_2 und $SnCl_2$ können sich in H_2O oder $SnCl_4$ nicht bilden, weil die Bild. zu viel Wärme absorbieren würde, da z. B. $SnCl_4$ weit beständiger ist, als die Kombination $SnCl_2 + Cl_2$. Wenn die geschmolzenen Halogenverbb. wie Chlorsilber etc. elektrolytisch gut leiten, so liegt das an einer gewissen Geneigtheit derselben, sich zu dissociieren, die ja auch in der leichten Zersetzlichkeit im Lichte hervortritt. Die Annahme, dafs flüssiges Zinnchlorid aus Molekülkomplexen $(SnCl_4)_x$ bestehe, in denen x wechselnde Werte hat, würde mit der Homogenität, die als Grundlage der Nichtleitfähigkeit angesehen wird, im Widerspruche stehen. Aber die Existenz solcher Komplexe ist nicht bewiesen und durch die neueren Methoden der Molekulargewichtsbestimmung wenig wahrscheinlich gemacht. Das Zinnchlorid leitet also deshalb nicht, weil es homogen ist und durch Zusätze von Substanzen, die die Homogenität aufheben, wird es leitend. So bewirkt Zusatz von HCl Leitungsfähigkeit, weil dann ein Teil des $SnCl_4$ mit der HCl zu der Verb. $SnCl_4.2HCl$ zusammentritt und weil diese leicht mit $SnCl_4$ in Wechselwirkung tritt nach der Gleichung:

$$\underset{\alpha}{SnCl_4.2HCl} + \underset{\gamma}{SnCl_4} \rightarrow \underset{\gamma}{SnCl_4.2HCl} + \underset{\alpha.}{SnCl_4}$$
$$\beta \qquad\qquad \beta$$

Ebenso wirkt A. u. Ä. durch Bild. der Verbb. $SnCl_4.2C_2H_6O$ und $SnCl_4.2(C_2H_5)_2O$. Wenn trocknes H_2S, in $SnCl_4$ gelöst, dessen Leitungsfähigkeit nicht beeinflufst, so hängt das damit zusammen, dafs sich die dabei entstehende Verb. $SnCl_4.5H_2S$ nur in sehr kleinen Mengen bildet; ist aber neben H_2S W. oder A. zugegen, so findet sehr leicht eine Umsetzung von H_2S und $SnCl_4$ statt, und demzufolge Leitungsfähigkeit. Das H_2S kann nur dort mit $SnCl_4$ reagieren, wo durch Bildung eines Hydrates oder Alkoholates die Homogenität desselben gestört ist. Diese Erklärung erscheint dem Vf. für katalytische Wirkk. typisch zu sein und namentlich für die Beobachtungen Geltung zu haben, wonach CO mit O, H mit Cl etc. in Abwesenheit von W. nicht reagieren können. Eine Wechselwirkung zweier reiner Substanzen ist nicht unmöglich, aber die Ggw. einer dritten, die Homogenität des einen oder des anderen

Körpers störenden Substanz erleichtert die Umsetzung. (PMg. [5.] **89**. 480—90. Cambridge Emmanuel-College.) BODLÄNDER.

Ph. Barbier und **Le Roux**, *Dispersion organischer Verbindungen.* Es wurden für eine Anzahl primärer (normaler u. nicht normaler), sekundärer und ungesättigter Alkohole die Konstanten A und B der auf ihre beiden ersten Glieder reduzierten CAUCHY'schen Formel bestimmt, von denen die letztere (B) als das Maſs des Dispersionsvermögens betrachtet wurde. Entgegen den bei den aromatischen Verbb. erhaltenen Resultaten stieg hier in einer homologen Reihe die Dispersion mit dem Molekulargewicht. Isomere primäre und sekundäre A. besitzen merklich gleiche Dispersion, während Isobutyl- und Isoamylalkohol hierin etwas zurückbleiben. Mit Entfernung von Wasserstoff wächst das Zerstreuungsvermögen nicht unbeträchtlich. (Cr. **110**. 1071—74. [27/5.*] Lyon.) NERNST.

O. Lehmann, *Die Struktur krystallinischer Flüssigkeiten.* Ähnliche Erscheinungen, wie bereits (**90**. I. 75) beschrieben, hat Vf. nun auch bei Azoxyphenetol, Azoxyanisol und einem dritten, von letzterem durch Ersatz einer CH_3- durch eine C_2H_5-Gruppe unterschiedenem Körper aufgefunden. Durch Zusatz eines erwärmten Lösungsmittels (Kolophonium oder Kanadabalsam) gelang es, diese Körper in Form isolierter Tröpfchen zu untersuchen, welche sich beim Erkalten aus jenem abschieden. Dieselben nahmen, sich selbst überlassen, vollkommene Kugelgestalt auch nach vorausgegangener Deformation an, unterschieden sich aber von gewöhnlichen Flüssigkeitstropfen dadurch, „daſs sie zwischen gekreuzten Nicols hell und dunkel wurden, jedoch nicht an allen Stellen gleichmäſsig, sondern beispielsweise so, daſs sie ein schwarzes Kreuz auf hellem Grunde erkennen lieſsen, wie zentralfaserige Krystallaggregate u. s. w."

Die Erscheinungen werden vom Vf. dahin gedeutet, daſs die Tropfen gleichsam aus kleinen einaxigen Krystallnädelchen zusammengesetzt sind, welche sich in Verbindungslinien zwischen zwei diametral auf der Flüssigkeitskugel gegenüberliegenden Punkten anordnen; letztere werden die Pole des Krystalltropfens genannt. Als orientierende Kraft sieht Vf. die Oberflächenspannung, sowie eine im Innern des Tropfens zwischen Teilen der Fl. von verschiedener Struktur wirkende „innere Oberflächenspannung" an. An der Hand dieser Anschauung werden einige Erscheinungen besprochen, welche man bei der Pressung, Teilung oder Vereinigung der Tropfen sieht und den allmählichen Eintritt des durch die orientierenden Kräfte gegebenen Gleichgewichtszustandes erkennen lassen. (ZP. **5**. 427—35. 23/5. [24/4.] Karlsruhe.) N.

Daniel Berthelot, *Leitfähigkeit der Verbindungen von Ammoniak und Anilin mit den Oxybenzoësäuren.* (Vgl. **90**. I. 889.) Mischt man äquivalente Lgg. von Ammoniak und einer der drei Oxybenzoësäuren, so entstehen Lösungen von nahe gleichem Leitungsvermögen (übrigens eine bekannte, ganz allgemeine Thatsache, welche aus dem gleichen Dissociationszustand der Salze einbasischer Säuren und der gleichen Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Radikale auch theoretisch vollkommen erklärt ist. D. Ref.). — Gemische von Anilin und Benzoësäure oder Metaoxybenzoësäure verhalten sich bezüglich der resultierenden Leitungsvermögen so, als ob keine chemische Einw. vor sich ginge; Mischungen von Anilin und Salicylsäure leiten schlechter, Mischungen von Anilin und Paraoxybenzoësäure hingegen besser, als sich nach der einfachen Mischungsformel berechnet. (Cr. **110**. 1066—69. [27/5.*].) NERNST.

G. A. Hagemann, *Die chemische Schwingungshypothese und einige thermochemische Daten.* Ausgehend von seiner Grundannahme, wonach Wasser bei 4° und 760 mm Barometerdruck ein energieloser Körper sein soll, berechnet Vf. die „Energieinhalte" einer Anzahl Elemente u. Verbindungen. (Mon. FRIEDLÄNDER u. Sohn pp. 21 Berlin 1888.) NERNST.

G. A. Hagemann, *Die chemische Schwingungshypothese und einige thermo-*

chemische Daten des Natriums. Ausführung derselben Rechnung (s. o.) für eine Anzahl Na-Verbb. (Mon. FRIEDLÄNDER u. Sohn pp. 16 Berlin 1889.) NERNST.

G. A. Hagemann, *Die chemische Energie.* Eine Übersicht über die Schwingungshypothese des Vf.'s, nach welcher eine chemische Vereinigung infolge der Wechselwirkung der schwingenden Moleküle unter gleichzeitiger Wärmetönung und Volumänderung zu Stande kommt. (Mon. FRIEDLÄNDER u. Sohn pp. 40 Berlin 1890.) N.

Spencer Umfreville Pickering, *Gefrierpunkte von Schwefelsäurelösungen — ein Beitrag zur Natur der Lösungen.* Es wurden mit grofser Genauigkeit die Gefrierpunkte verschiedener Gemische von W. und Schwefelsäure bestimmt, wobei sich folgende experimentelle Resultate ergaben. Die Gefrierpunkte in ihrer Abhängigkeit von der Konz. liefern vier gesonderte Kurven, je nachdem Wasser, das Tetrahydrat, Monohydrat oder wasserfreie Schwefelsäure bei der Abkühlung ausfriert. Das Tetrahydrat, ein bis dahin nicht bekannter Körper, schmilzt bei — 25°. Unregelmäfsigkeiten in der Krümmung der Kurven liefsen sich wie früher (**90**. I. 818) bei Untersuchung anderer physikalischer Eigenschaften nachweisen. Auf die theoretische Verwendung der Versuchsdaten im Sinne der „Hydrattheorie" sei verwiesen. (JCh. **57**. 331—69.) NERNST.

Spencer Umfreville Pickering, *Theorie des osmotischen Drucks und seine Beziehung zur Theorie der Lösungen.* Vf. kritisiert die VAN'T HOFF'sche Lösungstheorie mit einer so eklatanten Unkenntnis derselben, dafs ein Eingehen auf die von ihm erhobenen Einwände unstatthaft erscheint. Vf. verlangt z. B., dafs nach dieser Theorie die jedem Lösungsmittel eingentümliche Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung unabhängig von der Natur des letzteren sein soll, während es doch bekanntlich gerade einen der glänzendsten Erfolge der VAN'T HOFF'schen Theorie bedeutet, dafs sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung aus der Schmelzwärme u. der absoluten Schmelztemperatur des Lösungsmittels theoretisch berechnen läfst, also notwendigerweise von Lösungsmittel zu Lösungsmittel variieren mufs. (PMg. [5.] **29**. 490—501. 6/6.) NERNST.

A. Geritsch, *Über ein allgemeines Gesetz der bei der Bildung wässeriger Salzlösungen statthabenden Kontraktion.* Die bei der Bildung wss. Lagg. von Salzen stattfindende Kontraktion wächst bekanntlich mit der Zunahme des %-Gehaltes der Lag. an Salz. Andererseits ist betreffs einiger Salze von gröfserer Löslichkeit bekannt (GERLACH), dafs sie bei 50% die gröfste Kontraktion bewirken. Vf. hat auf Grund dieser Daten eine Hypothese aufgestellt, welche das Verhältnis zwischen Kontraktionsgröfse und dem %-Gehalte der Lag. aufklären soll und sich mathematisch also ausdrücken läfst:

$$\delta = C(100-p)p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

(δ = die auf 100 g Lag. bezogene Kontraktion, p = deren Salzgehalt, $100-p$ = deren W.-Gehalt, beides in %, C = das für die Lagg. eines gegebenen Salzes konstante Verhältnis $\frac{\delta}{(100-p)p}$). In Worten ausgedrückt, besagt Funktion (1), dafs die auf 100 g Lag. bezogene Kontraktion dem Prod. aus dem %-Gehalte der in die Lag. eintretenden M. proportional sein mufs. Diese Hypothese erheischt: 1. dafs das Verhältnis $C = \frac{\delta}{(100-p)p}$ für alle Lagg. eines gegebenen Salzes bei gleicher Temp. konstant bleibt u. 2. dafs beim Verd. der Lagg. mit W. eine Volumveränderung in demselben Sinne erfolgt, wie bei der Zuthat von W. zum festen Salze. Im Sinne obiger Hypothese würde dies bedeuten, dafs das der ganzen Menge der neuen Lag. entsprechende Kontraktionsquantum gröfser zu sein hätte als die der genommenen Quantität der ursprünglichen Lag. entsprechende Kontraktion. Die letztere der aus

der Hypothese fließenden Forderungen ist durch längst bekannte Thatsachen erhärtet (KREMERS); für die erstere weist Vf. durch Umrechnung des vorhandenen experimentellen Materiales die Thatsächlichkeit nach, indem er bei 30 Substanzen (25 Salzen, 1 Alkali u. 4 Säuren) die Übereinstimmung mit der Forderung der Hypothese zeigt. Nur einige wenige Körper sind mit der Hypothese unvereinbar, so namentlich LiCl u. NH_4NO_3, für die sich der Wert von C als veränderlich ergiebt, ferner H_3AsO_4 u. HJO_4, bei denen $C = 0$ ist. — Bezeichnet man mit s die Dichte der Lsg. bei 15° bezogen auf die Dichte des W. von 4°; mit σ die Dichte des W. bei 15° u. mit d die Dichte des gelösten oder fl. Salzes, so bestimmt sich die Größe der Kontraktion nach der Gleichung:

$$\delta = \frac{100-p}{\sigma} + \frac{p}{d} - \frac{100}{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Der Wert von d kann freilich nur durch Berechnung ermittelt werden, die sich aus Folgendem ergiebt. Die obige Hypothese für irgend zwei Lsgg. eines gegebenen Salzes als zutreffend angenommen, ergiebt sich die Gleichung:

$$\frac{\frac{100-p}{\sigma} + \frac{p}{d} - \frac{100}{s}}{(100-p)\,p} = \frac{\frac{100-p_1}{\sigma} + \frac{p_1}{d} - \frac{100}{s_1}}{(100-p_1)\,p_1} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

woraus sich d als die einzige Unbekannte berechnen läßt. Setzt man den Wert von d in Gleichung (2) ein, so erhält man den Wert von δ, d. h. der allen übrigen Lsgg. desselben Salzes zukommenden Kontraktion. — Durch Vereinigung der Gleichungen (1) u. (2) erhält man weiter:

$$\frac{100-p}{\sigma} + \frac{p}{d} - \frac{100}{s} = C\,(100-p)\,p$$

$$\text{oder } s\left\{Cp^2 + \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{\sigma} - 100\,C\right)p + \frac{100}{\sigma}\right\} = 100 \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

woraus sich die Dichte der Lsg. für dieselbe Temp., bei welcher C und d bestimmt wurden, berechnen läßt. Die Übereinstimmung mit den gef. Werten ist eine ganz befriedigende. Setzt man in (4) $C = 0$, d. h. nimmt man den Fall nicht stattgefundener Kontraktion an, so ergiebt sich:

$$s\left\{\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{\sigma}\right)p + \frac{100}{\sigma}\right\} = 100 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Vf. kamen Salze, die keine Kontraktion herbeiführen, nicht vor, wohl aber zwei Säuren: H_3AsO_4 u. HJO_4. Auch bei ihnen herrscht Übereinstimmung der gef. u. ber. Werte. Interessant ist, daß sich die Kontraktionslosigkeit auf die Salze dieser Säuren nicht erstreckt; Na_3AsO_4 giebt z. B. (ähnlich wie Na_2CO_3 u. $CuSO_4$) eine so bedeutende Kontraktion, daß verd. Lsgg. (bis 6%) einen geringeren Raum einnehmen als das darin enth. W. — Durch weitere mathem. Behandlung gelangt Vf. zu dem Ausdrucke:

$$\delta_1 = C.100\,\frac{mm_1}{m+m_1} = A\,\frac{mm_1}{m+m_1}$$

welcher besagt, daß die Kontraktion dem Prod. der in die Lsg. eintretenden M. direkt u. deren Summe umgekehrt proportional ist. — Oben wurden die beiden Salze LiCl u. NH_4NO_3 als Ausnahmen hingestellt. Da sich aber für schwache Lsgg. d als bedeutend kleiner erwies, als wie für konz. Lsgg., so folgerte Vf. daraus, daß hier unter dem Einflusse größerer Wassermasse ein unvollständiger Zerfall der Salzmoleküle eintrat. Vf. teilte daher die Lsgg. der beiden Salze in zwei Gruppen u. berechnete für jede derselben nach obiger Art d u. C. Es wurden dann für beide

Gruppen konstante Werte erhalten. — Ein Versuch, die aufgestellte Regel auch für Lgg. flüssiger Körper, wie H_2SO_4, HCN, Alkohol u. dgl. zur Anwendung zu bringen, führte zunächst zu keinem Resultate, wie sich später zeigte darum, weil es an einem verläßlichen Kriterium mangelte, wonach zu entscheiden wäre, welche Verb. als in der Lg. existierend anzunehmen sei. Vf. kam schließlich dahin, anzunehmen, daß das Maximum der Wärme mit dem der Kontraktion zusammenfalle, daß also beide bei 50% Platz haben, welche Annahme er aus vorhandenem exper. Materiale zu begründen sich bestrebt. Die unter dieser Annahme für SO_2 berechneten Werte d u. C befriedigen zwar nicht ganz, werden vom Vf. aber doch als Bestätigung seiner Regel angesehen, so auch die für HCN sich ergebenden Werte. — Die Unters. des Einflusses der Temp. auf die Kontraktion von Lgg. gab dem Vf. ein ganz unerwartetes Resultat. Für die Änderung der Kontraktion ergab sich eine Periodizität, wobei die Kontraktion anfangs abnimmt u. dann, nachdem bei einer bestimmten Temp. ein Minimum erreicht ist, wiederum wächst, so daß in einigen Fällen, z. B. bei NaCl-Lgg., die Kontraktionen bei 15° u. 100° fast gleich sind. Die dem Minimum entsprechende Temp. fällt entweder mit der sog. „charakteristischen" (Mendelejeff) zusammen, oder liegt ihr doch nahe. Dieser Umstand deutet auf eine nahe Beziehung zwischen der Kontraktion und der in Lgg. durch Temperaturänderung bewirkten Volumänderung. Die Veränderlichkeit des Ausdehnungskoeffizienten einer gegebenen Salzlg. mit der Temperatur ist also das Res. der Einw. zweier Faktoren: der Temp. u. der Periodizität in der Änderung der Kontraktionsgröße. Um den Einfluß des letzteren Faktors zu bestimmen, geht Vf. von der Annahme aus, daß beide Bestandteile der Lg. entsprechend ihrer physik. Natur sich ausdehnen u. da bei der charakteristischen Temperatur.

Der Ausdehnungskoeffizient der Lg. gleich ist dem Ausdehnungskoeffizienten des W., so muß er folgerichtig auch gleich sein jenem des Salzes. Vf. nimmt an, daß der Ausdehnungskoeffizient des Salzes sich mit der Temp. nicht ändert. Diese Annahme gestattet eine Berechnung des mittleren oder hypothetischen Ausdehnungskoeffizienten der Lg., d. h. der Volumzunahme für eine Temperatursteigerung um 1°, wie sie Platz hätte, wenn die Kontraktion = 0 wäre oder unverändert bliebe. Vf. berechnet diesen hypothetischen Koeffizienten aus dem wirklichen und erhält die von der periodischen Kontraktionsänderung abhängige molekulare Volumzunahme, die positiv oder negativ sein kann, je nachdem die beobachtete Temp. höher oder niedriger ist, als die charakteristische Temp. der Lgg. des gegebenen Salzes. Das Verhältnis desselben zur Kontraktionsänderung muß für Lgg. eines gegebenen Salzes bei einer und derselben Temp. konstant sein:

$$\frac{K-k}{\delta_m-\delta_t} = \text{Konst.}$$

(K = wirklicher Ausdehnungskoeffizient der Lg., k = hypothetischer Ausdehnungskoeffizient, δ_t = die der Lg. bei der Versuchstemp. zugehörige Kontraktion, δ_m = minimale Kontraktion der Lg., d. h. Kontraktion bei der charakt. Temp.) Ist diese Konstante für irgend eine Temp. bereits bekannt, so kann der wirkliche Ausdehnungskoeffizient einer Lg. von beliebiger Konz. bei derselben Temp. berechnet werden. Die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein. — Beim Studium der Kontraktionserscheinungen beim Lösen von Methylalkohol, Glycerin, Essigsäure und Ammoniak in W. fand Vf. Umow's für Salzlgg. so brauchbare Formel:

$$\delta = A(100-p)p + Bp \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wenig zutreffend (B = Differenz zwischen dem Volum von 1 g festen u. fl. Salzes). Besser entspricht die Formel:

$$\delta = A(100-p)p + B(100-2p) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Faſst man den Prozeſs des Lösens als in zwei Phasen verlaufend auf, zunächst als neue Gruppierung der Mol., welche eine Volumänderung der beiden Körper zur Folge hat und darauffolgend die Anziehung ihrer Massen, die eine Verminderung der Summe der geänderten Volume oder Kontraktion zur Folge hat, so wird man auf die Formel:

$$Bp + C(100 - p) - \frac{100}{s} = A(100 - p)p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

geleitet, worin B das geänderte Volum eines Grammes Alkohol (oder Glycerin), C das geänderte Volum eines Grammes W., s die D. der Lsg. und A den von dem Prozentgehalte der Massen abhängigen Kontraktionskoeffizienten bedeutet. Die nach dieser Formel berechneten Resultate stimmten mit dem gefundenen am besten überein. Lehrreich ist jedenfalls, daſs in allen vom Vf. unters. Fällen der eine der gelösten Körper (A., Glycerin, Essigsäure, Ammoniak) Kontraktion beim Lösen ergab, der andere (das W.) hingegen eine Ausdehnung. Nach der Analogie mit gelösten Salzen zu folgern, ist also hier das W. der gelöste K. und A., Glycerin, Essigsäure und Ammoniak die Lösungsmittel. (Ž. **20**. I. 632—45; **21**. I. 51—57; 123—36; 500—14. Odessa.) JANEČEK.

N. Umow, *Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung von Geritsch über ein allgemeines Gesetz der Kontraktion wässeriger Lösungen.* Vf. macht geltend, daſs die von GERITSCH gezeigte Verallgemeinerung seiner für Salzlösungen aufgestellten Formel auch auf Lsg. von Fl. in Fl., bezw. die darin ausgesprochene Gesetzmäſsigkeit auch in einer Formel seiner (UMOW's) nächstzitierten Abhandlung enthalten sei. (Ž. **21**. I. 514. Odessa.) JANEČEK.

N. Umow, *Thermopotential von Salzlösungen.* Eine in der Sitzung der mathematischen Klasse der neurussischen Gesellschaft vom 28/3. 89 vorgetragene Abhandlung von phys.-math. Interesse, welche einen Auszug nicht gestattet. (Ž. **21**. II. 103—29. Odessa.) JANEČEK.

Berthelot, *Reduktion alkalischer Sulfate durch Wasserstoff und Kohlenstoff.* In der Rotglut reduziert Wasserstoff alkal. Sulfate, was man gewöhnlich durch die Gleichung:

$$KSO_4 + 4H = KS + 4HO$$

darstellt. Diese Gleichung ist indes nicht genau, denn es entwickelt sich immer gleichzeitig H_2S, u. das Endprod. enthält Ätzkali. Die wahre Rk. verläuft nach:

$$2KSO_4 + 8H = KO.HO + KS.HS + 6HO.$$

Die Rk. ist exothermisch u. entwickelt + 2,6 Cal., während die entsprechende Rk. mit Natriumsulfat + 9,3 Cal. entwickelt. Die Einw. von H auf alkal. Sulfate vollzieht sich schon bei 500°, bei dieser Temperatur u. unter dem Einflusse der dem Systeme fremden Calorien dissociiert sich das Sulfhydrat teilweise: $KS.HS = KS + HS$, indem es —9,5 Cal. für das Mol. KHS_2 absorbiert. Nur ein Teil des auf diese Weise erzeugten H_2S entwickelt sich indes, während ein anderer Teil auf das Kali einwirkt, um Sulfhydrat zu regenerieren: $KO.HO + 2HS = KSHS + 2HO$ mit Entwickelung von + 12,8 Cal.

Das Sulfhydrat fährt fort, sich zu dissociieren, u. diese Rk. würde endlich zur Umwandlung des ganzen Alkalimetalles in Sulfid führen, wenn nicht ein Teil des H_2S fortgeführt würde, ehe er Zeit hat, zu wirken. Dieser Teil wird sogar dadurch vermehrt, daſs das Alkalisulfid durch den Wasserdampf nach der Gleichung:

$$2KS + 2HO = KS.HS + KO.HO$$

zers. wird, was mit einer Entwickelung von 5,8 Cal. verbunden ist. Der Endzustand ist notwendig ein Gemenge von Alkalisulfid mit Kali, dessen Verhältnisse von den

vorhanden gewesenen Bedingungen abhängig sind. Die Prodd. enthalten meist noch etwas rotes Kaliumpolysulfid, dessen Entstehung durch die Dissociation von H_2S in S u. H hervorgerufen wird. Ersterer verbindet sich mit dem K-Sulfid unter Wärmeentwickelung zu Polysulfid.

Um die *Einw. des Kohlenstoffes auf die Alkalisulfate* zu verstehen, muſs man zunächst die des Kohlenoxydes betrachten. Dieselbe verläuft nach $KSO_4 + 4CO = KS + 4CO_2$ unter der beträchtlichen Entwickelung von 16,6 Cal., mit $NaSO_4$ werden nach der entsprechenden Rk. 17,6 Cal. entwickelt. Diese Rkk. verlangen indes eine viel höhere Temperatur als die vorigen mit Wasserstoff u. lassen sich in Glasröhren nicht mehr ausführen. Glüht man Alkalisulfate mit durch Säure gereinigtem Kohlenstoff, so entsteht ebenfalls CO_2, wenn der C nicht in zu groſsem Überschusse angewandt ist. Ersetzt man die Luft bei diesem Vers. durch einen Stickstoffstrom, so wird die Reduktion der Sulfate äuſserst schwierig u. tritt bloſs in Spuren ein. Es zeigt sich also, daſs die Gleichung $KSO_4 + 2C = KS + 2CO_2$ nur den Endzustand, aber nicht den Verlauf der Rk. darstellt, sondern daſs der Kohlenstoff keine direkte Wirkung ausübt, was mit seinem exceptionellen Charakter als polymerisierter Körper im Zusammenhange zu stehen scheint. Um auf die Alkalisulfate zu wirken, muſs der C erst seinen kondensierten Zustand verlieren u. in eine normale Verb. mit einem Atom C, wie das Kohlenoxyd übergehen. (Cr. **110**. 1106—12. [2/6.*].) SACHSSE.

Mejer Wildermann, *Die Siedetemperaturkurven der Körper sind eine Funktion ihrer chemischen Natur. Einfache Regel zur Bestimmung der Siedepunkte organischer Körper bei vermindertem Druck.* Verf. hat folgende Regelmäſsigkeit empirisch gefunden und durch eine Anzahl von Beispielen belegt. Das Verhältnis der Siedetemperaturen (in absoluter Zählung) einer organischen Verb., welche gleichen Drucken entsprechen, ist für homologe Reihen nahezu dieselbe Gröſse. Methylalkohol besitzt z. B. bei den Drucken 13 u. 760 mm, die Siedetemperaturen 263 u. 339; für Äthylalkohol betragen die entsprechenden Gröſsen 273 u. 351; das Verhältnis ist in beiden Fällen 0,7755 u. 0,7777, also nahe gleich. Kennt man also für eine organische Verb. die Siedetemperatur in ihrer Abhängigkeit vom äuſseren Druck, so bedarf es für eine zweite, ihr homologe Verb. nur der Kenntnis einer einzigen Siedetemperatur bei beliebigem Druck, um dieselbe für alle Drucke berechnen zu können.

Ref. muſs aber darauf hinweisen, daſs obige Regelmäſsigkeit von GULDBERG (**90**. II. 2) kürzlich auf Grund sicherer theoretischer Betrachtungen gefunden, durch eine Anzahl mit denen des Vf.'s teilweise identischer Beispiele belegt und darauf zurückgeführt worden ist, daſs dieselbe für Verbb. von nicht allzu verschiedenem kritischen Drucke Gültigkeit besitzt. Auch das weitere Ergebnis des Vf.'s, wonach die Siedetemperaturkurven aller Körper einander parallel laufen, ist nur ein anderer Ausdruck für die längst bekannte Thatsache, wonach die Dampfdruckkurven für alle Körper ähnliche Form besitzen. (B. **23**. 1254—64. 12/5.) NERNST.

F. Stohmann, *Zur Abwehr.* In seiner letzten Arbeit (**90**. I. 954) hat OSSIPOFF einzelne der vom Vf. und seinen Mitarbeitern erhaltenen Resultate über die Verbrennungswärme der Fumarsäure bemängelt. Die Differenzen, um die es sich handelt, sind so unbedeutender Art, daſs sie nicht in Berücksichtigung gezogen zu werden brauchten, wenn sie OSSIPOFF nicht durch Verwendung unreiner Präparate seitens STOHMANN's zu erklären versucht hätte. Den hierin liegenden Vorwurf einer liederlichen Arbeitsweise will nun Vf. auf das energischste zurückgewiesen haben, da in seinem Laboratorium die gröſste Sorgfalt gerade darauf verwendet wird, nur solche Substanzen zur Unters. zu ziehen, deren Reinheit vorher durch sorgfältige Prüfung festgestellt worden ist. Abgesehen hiervon, hält Vf. die Richtigkeit seiner Zahlen vollkommen aufrecht. Der Methyläther der Fumarsäure, aus welchem OSSIPOFF den Wärmewert der Fumarsäure abgeleitet hat, ist auch vom Vf. verbrannt.

worden (**90**. I. 80) u. ergab, wenn auf gleiche Weise wie Ossipoff gerechnet wird, den Wärmewert der Fumarsäure zu 320,7 Cal., während die direkte Bestimmung 320,1 Cal. geliefert hatte. Die aus dem Methyläther abgeschiedene Säure ergab ferner 320,3 Cal. für konst. Vol. u. 319,7 Cal. für konst. Druck. Überdies weist Vf. nach, dafs es sich bei Ossipoff's Angaben auch noch um einen kleinen Rechnungsfehler handelt, nach dessen Beseitigung aus Ossipoff's Verss. sich die Verbrennungswärme der Fumarsäure zu 318,8 Cal. stellt. In Wirklichkeit handelt es sich also auf beiden Seiten um die Differenz einer Calorie, also eigentlich um vollständige Übereinstimmung. (Jpr. [2.] **41**. 574—76. [April] Leipzig.) Sachsse.

Organische Chemie.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen.* VIII. *Mit Holzschnitten.* Die Messungen beziehen sich meist auf Körper, welche von Will (**88**. 1062) dargestellt sind. Über die Resultate giebt der Verf. folgende Übersicht, der hier die Werte von F. beigefügt wurden:

Name	Formel	System	Axencentrum	F.
1. Trimethylpyrogallol	$C_6H_2\equiv(OCH_3)_3$	rhomb.	0,5392 : 1 : 0,3590	47°
2. Amidotrimethylpyrogallol	$C_6H_2\begin{cases}NH_2\\(O-CH_3)_3\end{cases}$	rhomb.	0,5317 : 1 : ?	113°
3. Acetamidotrimethylpyrogallol	$C_6H_2\begin{cases}NH(C_2H_3O)\\(O-CH_3)_3\end{cases}$	rhomb.	0,4575 : 1 : 0,3676	124°
4. Benzoylamidotrimethylpyrogallol	$C_6H_2\begin{cases}NH(CO-C_6H_5)\\(O-CH_3)_3\end{cases}$	rhomb.	0,4672 : 1 : 0,5246	143°
5. Nitrotrimethylpyrogallol	$C_6H\begin{cases}NO_2\\(O-CH_3)_3\end{cases}$	monokl.	0,5119 : 1 : 0,7476 ac = 80° 54′	100°
6. Dinitromethylpyrogallol	$C_6H\begin{cases}(NO_2)_2\\(O-CH_3)_3\end{cases}$	rhomb.	0,6371 : 1 : ?	126°
7. Nitrobromtrimethylpyrogallol	$C_6H\begin{cases}Br\\NO_2\\(O-CH_3)_3\end{cases}$	trikl.	?	92°
8. Tribromtrimethylpyrogallol	$C_6Br_3(OCH_3)_3$	monokl.	1,1509 : 1 : 0,3908 β = 88° 19′	81°
9. Trimethylgallussäure	$C_6H_2\begin{cases}COOH\\(O-CH_3)_3\end{cases}$	monokl.	?	167°
10. Nitrodimethylpyrogallol	$C_6H_2\begin{cases}NO_2\\OH\\(O-CH_3)_2\end{cases}+C_2H_5OH$	rhomb.	0,7907 : 1 : 0,4376	141°
11. Trimethylpyrogallolharnstoff	$CO\begin{cases}NH_2\\NH\text{-}C_6H_2\text{-}(OCH_3)_3\end{cases}$	trikl.	?	171°
12. Amidotrimethylpyrogallolpikrat	$C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\NH_2C_6H_2OH(NO_2)_2\end{cases}$	trikl.	?	171°
13. Dimethyldioxychinon	$C_6H_2O_2\equiv(OCH_3)_2$	monokl.	1,0247 : 1 : ? β = 56° 49′	249°
14. Diacetylhydrochinon (? Ref.)	$C_6H_2(O\text{-}CH_3)_2(O\text{-}C_2H_3O)_2$	rhomb.	0,7786 : 1 : 3,0467	128°
15. p-Benzolazoresorcindimethyläther	$C_6H_2\begin{cases}(O-CH_3)_2\\N=NC_6H_5\end{cases}$	monokl.	0,9978 : 1 : 0,6169 β = 68° 34′	92°

1. *Trimethylpyrogallol*, $C_6H_2(O-CH_3)_3$. Aus A. krystallisiert; Krystalle teils tafelförmig nach dem Brachypinakoid, teils prismatisch.

2. *Amidotrimethylpyrogallol*, $C_6H_2<^{NH_2}_{(O-CH_3)_3}$. Aus W. krystallisiert; dünne Nadeln ohne meſsbare Endflächen.

3. *Acetamidotrimethylpyrogallol*, $C_6H_2<^{NH(C_2H_3O)}_{(O-CH_3)_3}$. Aus A. krystallisiert; die Krystalle nach der Vertikalaxe gestreckt.

4. *Benzoylamidotrimethylpyrogallol*, $C_6H_2<^{NH(CO-C_6H_5)}_{(O-CH_3)_3}$. Aus A.; tafelförmig nach dem Makropinakoid.

5. *Nitrodimethylpyrogallol*, $C_6H_2<^{NO_2}_{(O-CH_3)_2}$. Aus Eg. oder aus A. gewinnbar; beide Darstellungsmethoden liefern gleichen Habitus; nach der Klinoaxe langprismatische Krystalle.

6. *Dinitrotrimethylpyrogallol*, $C_6H<^{(NO_2)_2}_{(O-CH_3)_3}$. Aus A.; an den dünnen Nadeln konnten keine Endflächen gemessen werden.

7. *Nitrobromtrimethylpyrogallol*, $C_6HNO_2Br(O-CH_3)_3$. Aus A.; das Krystallsystem konnte nur auf optischem Wege festgestellt werden.

8. *Tribromtrimethylpyrogallol*, $C_6Br_3(OCH_3)_3$. Die von Höhlungen durchsetzten Krystalle sind nach dem Hemidoma 101 + $P\infty$ tafelförmig.

9. *Trimethylgallussäure*, $C_6H_2<^{COOH}_{(O-CH_3)_3}$. Aus W.; an den feinen Nadeln konnte nur der Säulenwinkel zu 59° annähernd gemessen werden.

10. *Nitrodimethylpyrogallol*, $C_6H_2<^{OH}_{NO_2}<_{(O-CH_3)_2}$ + $C_2H_5.OH$. Aus A.; die Krystalle teils prismatisch, teils tafelförmig nach dem Brachypinakoid.

11. *Trimethylpyrogallolharnstoff*, $CO<^{NH_2}_{NH-C_6H_2(O-CH_3)_3}$. Aus A.; die würfelähnlichen Krystalle lieſsen nähere Messungen nicht zu.

12. *Amidotrimethylpyrogallolpikrat*, $C_6H_2<^{(O-CH_3)_3}_{NH_2}.C_6H_2OH(NO_2)_3$. Aus A.; da nur die Flächenpaare auftreten, waren Bestimmungen der Axenverhältnisse nicht möglich.

13. *Dimethyldioxychinon*, $C_6H_2O_2(O-CH_3)_2$. Aus A.; prismatisch, aber nur von der Basis begrenzt, so daſs die Länge der Vertikalaxe nicht bestimmt werden konnte.

14. *Diacetylhydrochinon* (? Ref.), $C_6H_2(OCH_3)_2-(O-C_2H_3O)_2$. Aus A.; dünne Blättchen nach der Basis.

15. *p-Benzolazoresorcindimethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)_2N = NC_6H_5$. Aus A.; die Krystalle werden aus Prisma und Klinodoma im Gleichgewichte gebildet. (ZKr. **17**. 578—91. 10/6. Berlin.) NIES.

H. Baumhauer, *Über die Ätzerscheinungen des Strychninsulfates*. Eine gegen J. MARTIN gerichtete Erklärung, der in seiner Dissertation „*Beiträge zur Kenntnis der optischen Anomalien einaxiger Krystalle*“ die Existenz einer gewissen Art von Ätzfiguren, aus welcher BAUMHAUER auf eine trapazoëdrisch-hemiëdrische Natur des genannten Salzes schloſs, in Zweifel gezogen hatte. (ZKr. **17**. 608—9. 10/6. Lüdinghausen.) NIES.

Al. Wolkow, *Material zur Klärung der Frage von der Dehydratation einatomiger Alkohole*. I. Seit BUGAJEW's unvollendet gebliebener Unters. (Ž. **14**. I. 536) galt für sicher, daſs sehr geringe Mengen irgend welcher Säuren oder Ä. bei hoher Temp. einen Zerfall des sekundären Butylalkohols zu W. und Pseudobutylen herbeiführen können. Vf. setzte nun die Unters. unter Einbeziehung noch weiterer Alkohole fort. Reines Methyläthylcarbinol zeigte weder nach 24stünd. Erhitzen im zugeschm. Rohre auf

253° (im Dampfe von Amylbenzoësäureäther), noch nach 4stünd. Erhitzen auf 310° (im Dampfe von Diphenylamin) irgend eine Zers. Ebenso fielen Verss. des Erhitzens des Carbinols mit pulverförmigen und porösen Körpern (Glaspulver, Glaswolle, Bimsstein), entgegen den an sekundärem Butylalkohol gemachten Erfahrungen Eltekoff's („Material zur Frage der mol. Umlagerungen". Dissertationsschrift) negativ aus, wie auch Verss. des Erhitzens desselben Carbinols auf 250° mit geringen Mengen (1 Mol. auf 100 Mol.) Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Essigäther. Enthielt hingegen der A. auch nur Spuren irgend einer Haloidwasserstoffsäure oder des Haloidanhydrides eines A., so zerfiel er ganz und gar zu Kohlenwasserstoff (Pseudobutylen) und W.; am besten wirkt HJ oder Jodmethyl. Die Zers. war bei 253° nach 2—3 Stdn. vollendet; bei 218° (Naphtalindampf) geht sie langsamer von statten und erfordert etwa 5—6 Stunden bis zur Vollendung. Unter 200° geht die Zersetzung, wenn überhaupt, äußerst langsam. Auch Trimethylcarbinol, Methylisopropylcarbinol und Äthyldimethylcarbinol, ferner Dimethylisopropylcarbinol und Diäthylmethylcarbinol erlitten für sich allein auf 218 und 253° durch 5—8 Stunden erhitzt keine Zersetzung. Mit CH_3J auf 253° erhitzt, zersetzt sich Trimethylcarbinol geradezu stürmisch, ungefährlich wird die Rk. bei 218°, ist aber auch hier nach 10 Minuten beendet, d. h. das Carbinol in Wasser und Isobutylen zerfallen. Ähnlich verhalten sich die übrigen genannten Carbinole, aber auch Isopropylalkohol und Methylhexylcarbinol. Ganz anders verhielten sich primäre A.: Propylalkohol, Äthylalkohol, Normal- und Isobutylalkohol und Gärungsamylalkohol. Für sich allein erhitzt, ändern sie sich zwar auch nicht, aber mit CH_3J erhitzt, tritt Ätherifikation ein. Die Rk. erklärt sich für beide Kategorieen nach dem Schema:

$$m(C_nH_{2n+1}.OH) + CH_3J = CH_3.O.C_nH_{2n+1} + (m-1)C_nH_{2n+1}.OH + HJ,$$
$$(m-1)C_nH_{2n+1}OH + HJ = C_nH_{2n+1}J + (m-2)C_nH_{2n+1}.OH + H_2O.$$

Für sekundäre und tertiäre A. setzt sich dann die Rk. fort nach:

$$C_nH_{2n+1}J = C_nH_{2n} + HJ,$$

für primäre nach:

$$C_nH_{2n+1}J + C_nH_{2n+1}.OH = (C_nH_{2n+1}.)_2O + HJ.$$

(Z. **21**. I. 327—41. St. Petersburg. Univ.-Lab.) Janeček.

Alexander Reformatzky, *Untersuchung der Leinölsäure.* Die hauptsächlich nach den Arbeiten von Schüler (1857) für die Leinölsäure angenommene Formel $C_{16}H_{28}O_2$ ist nach den Unterss. des Vf.s, ferner von Hazura, Grüssner, Peters nicht mehr haltbar. Vf. gelang es, aus dem *Äthyläther* der *Leinölsäure*, $C_{17}H_{31}CO_2C_2H_5$ (K. 270—275° bei 180 mm, l. bewegliche, etwas fluoreszierende Fl., Geruch erst schwach ätzend, dann angenehm, D^{20}.0,8865) durch Verseifen die *Leinölsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, in reinem Zustande als eine ziemlich bewegliche, kaum gelb gefärbte, fast geruchlose Fl. zu gewinnen. Dieselbe schmeckt zuerst angenehm, denn ätzend, ist unl. in W., l. in Ä. und wird durch Oxydation an der Luft dicklich. Sie verhält sich wie eine ungesättigte, zwei doppelte oder eine dreifache Bindung enthaltende Säure, liefert mit Ausnahme des *Zinksalzes*, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Zn$ (blafsgelbliche Warzen), sehr unbeständige, leicht an der Luft oxydierbare Salze, giebt beim Erhitzen (120°) mit rauchender Jodwasserstoffsäure *Jodstearinsäure*, aus welcher die *Stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$, gewonnen werden konnte, und besteht sonach der Kohlenstoffkern der Leinölsäure aus 18 Kohlenstoffatomen. Brom wirkt auf Leinölsäure unter Bildung des Hexabromides, $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ (F. 177—178°) und Tetrabromides, $C_{18}H_{32}O_2Br_4$; durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lsg. (Methode von A. Saytzeff) wird dieselbe hauptsächlich zu *Tetraoxystearinsäure*, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ (F. 159—161°, E. 152—147°) oxydiert, indem die Hydroxyle auf Kosten der beiden doppelten Bindungen aufgenommen werden, als Nebenprodukte entstehen hierbei *Azelainsäure*, $C_9H_{16}O_4$ (F. 105—107°, E. 100°, Tafeln) und sehr wahrscheinlich *Ameisensäure*. — Nach Hazura ist die Leinölsäure nicht homogener Natur, sondern besteht aus *Ölsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, *Linolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$,

Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$ und *Isolinolensäure*, $C_{18}H_{30}O_2$, was sich auf die Oxydationsprodukte Sativinsäure, Linusin- u. Isolinusinsäure gründet. Vf. konnte beide letzteren Säuren nicht erhalten, und ist auch eine einmal erhaltene geringe Quantität eines Oxydationsprod. (F. 173—175°) vielleicht ein Anhydrid der Tetraoxystearinsäure und keine Hexaoxysäure; ist aber letztere wirklich gebildet worden, so ist doch die Annahme, daſs sie Oxydationsprodukt unbekannter, selbständiger Linolen- u. Isolinolensäuren sei, verfrüht. Es erscheint sonach der Schluſs Hazura's in betreff der nicht homogenen Natur der Leinölsäure noch als eine offene Frage. (Jpr. [2.] **41**. 529—51. 16/5. Kasan. Chem. Lab. d. Prof. Alex. Saytzeff.) Wachter.

Nik. Zelinsky und **Athan. Bitschichin**, *Über die symmetrischen Diäthyl- und Äthylmethylbernsteinsäuren*. Das in der Abhandlung auf Seite 45 als Reaktionsprod. von KCy und α-Brombuttersäureäther verzeichnete Kondensationsprod. kann als bequemes Material zur Darst. der isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren dienen. Dies ermöglichte das Studium dieser Säure. Das Verhalten des symmetrischen Cyandiäthylbernsteinsäureäthers beim Sieden desselben mit verd. HCl ist etwas abweichend von dem des Cyandimethylbernsteinsäureäthers (**89**. I. 89); das Verseifen geht nämlich beim ersteren nur unvollständig vor sich u. wurde daher nach mehreren fruchtlosen Verss. mit alkoh. Kalilauge vorgenommen. Die Verseifung des Ä. zu Diäthyläthenyltricarbonsäure geht glatt vor sich. Letztere Säure spaltet schon beim kurzen Erhitzen im sauren Medium (1 Vol. Säure auf 2 Vol. verd. HCl) die Elemente der Kohlensäure ab und liefert ganz und gar ein Gemenge der beiden isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren, deren eine in kaltem W. schw., die zweite verhältnismäſsig ll. ist; erstere schm. bei 190—191°, letztere bei 127—128°. Unter Beibehaltung der für die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren gewählten Terminologie (**89**. I. 90) wird von den Vff. die erstere Säure als die *fumaroide*, letztere als die *maleïnoide s-Diäthylbernsteinsäure* bezeichnet. Beide sind identisch mit den von Bischoff und Hjelt synthetisch erhaltenen Säuren. Unter Abgabe von W. gehen beide, und zwar die fumaroide Säure schon bei der Schmelztemp., die maleïnoide beim raschen Erhitzen auf 175—180° (aber auch bei mehrstündigem Erhitzen einige Grade über dem F.) in ein und dasselbe Anhydrid über, das eine ziemlich beständige, in W. unlösliche Substanz ist, die in kaltem W. erst nach mehreren Tagen teilweise wieder in die Säure übergeht, rasch jedoch beim Erwärmen mit W. Die so entstehende Säure ist hauptsächlich die maleïnoide, während von der fumaroiden nur Spuren erhalten werden. Eine Umwandlung der einen in die andere Form fand weder beim Sieden mit W., noch mit verd. HCl statt. Dargestellt wurden noch die Ä. der beiden Säuren, und zwar aus dem Silbersalze u. Jodäthyl. Der Ä. der fumaroiden Säure sd. bei 235—237° (748 mm), jener der maleïnoiden bei 237—239° (747 mm); D_0^{18}. 0,9736 (fum.), D_0^{16}. 0,9904 (mal.). Beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge liefert jeder Ä. seine Säure wieder. Die Fähigkeit des Cyanbuttersäure- und des Cyanpropionsäureäthers, einen ihrer Wasserstoffe gegen Natrium auszutauschen, gestattete die Synthese von Äthylmethylbernsteinsäuren durch Gegenwirkung von Brombuttersäureäther oder Brompropionsäureäther mit Natriumcyanpropionsäureäther oder Natriumcyanbuttersäureäther. Es wurden den beiden Gleichungen:

1. $CH_3.CNaCN.CO.C_2H_5O + CH_3.CH_2.CHBr.CO.C_2H_5O = CH_3.CH_2.CH.CO.C_2H_5O$
$H_2C.C.CN + NaBr,$
$CO.C_2H_5O$

2. $CH_3.CH_2.CNaCN.CO.C_2H_5O + CH_3.CHBr.CO.C_2H_5O = CH_3.CH.CO.C_2H_5O$
$CH_3.CH_2.C.CN + NaBr$
$CO.C_2H_5O$

entsprechend die beiden symmetrischen Ä.:
α-Cyanmethyl-β-äthylbernsteinsäureäther und
α-Cyanäthyl-β-methylbernsteinsäureäther
erhalten (K. 275—278° u. 283—285°; D_0^{15} 1,0542 u. 1,0172).

Beide Ä. sind bei gewöhnlichem Drucke ohne Zers. destillierbar und besitzen starken Nitrylgeruch. Mit HCl verseift, gaben sie die erwarteten zwei Säuren vom F. 169—170° u. 84—85°. Die „fumaroide" Säure ist in W. zieml. schw. l., die „mal." sll. Auch die Ca- u. Ba-Salze beider Säuren unterscheiden sich sowohl in der Löslichkeit, als auch im Krystallwassergehalte. Beide Säuren gehen beim Erhitzen über ihren F. wieder in ein u. dasselbe Anhydrid über (K. 244—245° bei 762 mm), welches mit W. wieder die Säure vom F. 84° mit nur Spuren der isomeren Säure liefert. (Ž. **21**. I. 376—89. Odessa. Org. Abt. d. Univ.-Lab.) JANEČEK.

S. Tanatar, *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Bromisobernsteinsäure.* Aus Brompropionsäureäther dargestellte Isobernsteinsäure wurde durch zweistünd. Erhitzen der konz. Lsg. mit Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bromiert. Die Bromierung geht jedoch auch im Kolben u. ohne Erhitzen bei zweitägigem Stehen unter häufigem Umschütteln gut von statten. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisiert Bromisobernsteinsäure in hygroskopischen tetragonalen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden vom F. 118—119°; bei 130° beginnt sie sich zu zers. In alkoh. Lsg. mit alkoh. Kalilauge erhitzt, liefert sie ein zuerst sirupdickes, später krystallisierendes Gemenge zweier oder dreier Säuren, woraus als Hauptprod. eine Säure der Zus. $C_6H_{10}O_5$, vom Vf. Adipomalsäure genannt, isoliert wurde. Die Säure krystallisiert aus W. u. Ä. in glänzenden Nadeln, in W. u. Ä. sll., F. 111°. Die geschmolzene Säure krystallisiert beim Erkalten bis selbst zu gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Dargestellt wurde das Ca- u. Ag-Salz, $CaC_6H_8O_5$ u. $Ag_2C_6H_8O_5$, beide amorph, ferner die gummiartigen Salze des K u. Na. Die Darst. neuerer Salze gelang nicht, stets wurden Gemenge derselben mit neutralisierten Salzen oder nicht krystallisierbare gummiartige M. erhalten. Auf 150—160° erhitzt, entwickelte die Säure reichlich CO_2, wobei eine flüssige Säure übergeht, ll. in W., unter dem Exsikkator langsam verdunstend; Analyse u. DD.-Bestimmung führten zur Formel $C_5H_{10}O_3$, wahrscheinlich β-Oxyisovaleriansäure. Aufser der Adipomalsäure wurde noch eine zweite Säure, $C_6H_{10}O_6$ (?) unter den Reaktionsprodukten gefunden. (Ž. **21**. 558—563. Odessa.) JANEČEK.

W. S. Hendrixson, *Über die sogenannte Dioxymaleïnsäure.* BOURGOIN hatte (BPar. **19**. 482 und **22**. 443) angegeben, dafs durch Erhitzen von dibrommaleïnsaurem Silber mit W. auf 150° Dioxymaleïnsäure entstehe. Vf. stellte sich Dibrommaleïnsäure durch Erhitzen von Mucobromsäure mit kalter rauchender HNO_3 dar und erhitzte deren Silbersalz ganz nach BOURGOIN's Angaben; es fanden sich unter den Reaktionsprodukten nur Essigsäure, CO_2 und Bromsilber nach der Gleichung:

$$Ag_2C_4Br_2O_4 + 2H_2O = 2AgBr + 2CO_2 + C_2H_4O_2.$$

Die Menge der Essigsäure betrug 60% der theoretischen. (AmCh. **12**. 325—29. Havard-College.) BODLÄNDER.

Rudolph Fittig u. **Gordon Parker**, *Über die Kondensation von Ketonsäuren mit zweibasischen Säuren.* Das Kondensationsprodukt der Brenztraubensäure mit bernsteinsaurem Natrium, das Vff. früher (**89**. II. 679) für eine Säure hielten, erwies sich bei Fortsetzung der Verss. als *Pyrocinchonsäureanhydrid*, $\begin{matrix}CH_3—C—CO\\ \| \\ CH_2—C—CO\end{matrix}>O$, dessen Eigenschaften und K. 223° genau mit den von ROSER (B. **15**. 1318) u. RACH (A. **234**. 35) über diesen Körper angegebenen übereinstimmen. Vff. haben auch das Ba-, Ca- u. Ag-Salz der entsprechenden zweibasischen Säure bereitet und analysiert. Das Anhydrid bildet sich analog der Kondensation der Aldehyde:

$$\begin{matrix} CH_3{-}CO{-}CO.OH \\ CH_2{-}CH_2{-}CO.OH \\ \quad | \\ \quad CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3{-}C{-}CO \\ \quad \| \\ CH_3{-}C{-}CO \end{matrix}\!\!>O + 2H_2O + CO_2.$$

Vermutlich wird hierbei zuerst die Laktonsäure:

$$\begin{matrix} \quad CO.OH \quad CO.OH \\ CH_3{-}C\text{———}CH{-}CH_2, \\ \quad O\text{———————}CO \end{matrix}$$

gebildet, welche dann identisch mit der von RACH beschriebenen Valerolaktondicarbonsäure sein müßte. Weitere Verss. sollen letzteres feststellen. (B. **23**. 1535—36. 9/6. [24/5.] Straßburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Friedel, A. Combes und **Ch. Combes**, *Elektrolyse der Weinsäure.* Indem Vff. daß dabei erhaltene sirupöse Prod. mit Phenylhydrazin fällten, konnten sie zwei Osazone isolieren. Das eine ll. u. bei 160° schmelzbare ist das *Glyoxalosazon*, das andere weniger l., bei 218° schmelzbar, ist das *Osazon der Glyoxalcarbonsäure.* Letzteres ließ sich synthetisch durch Einw. von Phenylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure darstellen. (BPar. [3.] **3**. 770. [8/5.*].) SACHSSE.

Nik. Zelinsky u. **Athan. Bitschichin**, *Über die Produkte der Einwirkung von Cyankalium auf α-haloidsubstituierte Fettsäureäther.* In die Unters. wurden eingezogen die Bromäther der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Reaktion verläuft bei ihnen allen in einem Sinne, indem einerseits Cyanäther, andererseits Kondensationsprodukte entstehen. Die Bildung der Kondensationsprodukte nimmt von der Essigsäure beginnend zur Buttersäure stetig ab, die der Cyanäther zu. So liefert bei gleicher Behandlung Essigsäure an (ungereinigten) Kondensationsprodukten bis 75%, Propionsäure über 50%, Buttersäure über 25%. Alle Kondensationsprodukte sieden zwischen 275 u. 285°. Ihre D. nehmen mit dem wachsendem Mol. in folgender Reihe progressiv ab: CN-bernsteinsäure-, CN-dimethylbernsteinsäure- u. CN-diäthylbernsteinsäureäther; D_0^{16-18}. 1,1135, 1,0577, 1,0416. Die Bildung dieser Kondensationsprodukte ist auf zweierlei Weise erklärlich: erstens nach dem Schema

$$R.CHCN.COOC_2H_5 + KCN = R.CKCN.COOC_2H_5 + HCN$$

$$R.CKCN.COOC_2H_5 + R.CHBr.COOC_2H_5 = \begin{matrix} R.CH.COOC_2H_5 \\ R.CCN.COOC_2H_5 \end{matrix} + KBr$$

und zweitens nach dem Schema:

$$R.CHCN.COOC_2H_5 + R.CHBr.COOC_2H_5 = \begin{matrix} R.CH.COOC_2H_5 \\ R.CCN.COOC_2H_5 \end{matrix} + HBr.$$

Um die Frage zu lösen, welcher der beiden Auffassungen der Prozeß in Wirklichkeit entspricht, wurde eine Reihe von Verss. ausgeführt. Es wurden äquivalente Mengen des bromessigsauren und cyanessigsauren Ä. einige Stunden über freiem Feuer sieden gelassen; eine Ausscheidung der Elemente des HBr (entsprechend dem zweiten Schema) wurde nicht beobachtet und das Gemenge gab nach der Destillation die beiden unveränderten Körper wieder. Andererseits spricht das Auftreten von HCN während des Cyanierens für das erste Schema. Es war ferner möglich, anzunehmen, daß der Kondensationsprozeß bei der Destillation stattfindet u. überhaupt beim Sieden der Cyanäther nach der Gleichung:

$$R.CHCN.COOC_2H_5 + R.CHCN.COOC_2H_5 = \begin{matrix} R.CH.COOC_2H_5 \\ R.CCN.COOC_2H_5 \end{matrix} + HCN.$$

Doch konnte Abspaltung von HCN während der Destillation nicht beobachtet werden; auch führte lange genug fortgesetztes Siedenlassen einer Quantität Cyanäther nicht zur Bildung der Kondensationsprodukte, wohl aber die Rk. zwischen Na-cyanbuttersaurem und cyanbuttersaurem Ä. — Beim Cyanieren des α-brompropionsauren Ä. wurde ein krystallinischer Körper erhalten, der sich als Additionsprodukt des Cyanpropionsäureäthers mit HCN: $CH_3.\underset{COOC_2H_5}{CH.CN} : \overset{CN}{H} = C_7H_{10}N_2O_2$ ergab (rhombische

Krystalle, unl. in W., ll. in A., bei 116—117° schm., bei 240° [unkorr.] unter teilweiser Zers. sd.) Die synthetische Darst. aus Cyanpropionsäureäther und HCN gelang nicht. (Ž. **21**. I. 158—76. Odessa. Org. Abteil. d. Univ.-Lab.) JANEČEK.

W. R. Orndorff, *Para- und Metapropionaldehyd.* Durch Einleiten von etwas HCl in Propionaldehyd wandelte sich derselbe schnell in Parapropionaldehyd und wenig Metaldehyd um. Der *Parapropionaldehyd* ist eine farblose Fl., die bei 160 bis 170° unzers. destilliert, bei höheren Temperaturen in Propionaldehyd übergeht, K_{50}. 85—86° hat, bei 20° zu einer Krystallm. erstarrt, leichter als W. und in W. wl. ist. Der *Metapropionaldehyd* bildet eine Krystallm., schm. bei 180° und beginnt schon bei niedrigeren Temperaturen zu sublimieren, ist unl. in W., wl. in A. u. Eg., ll. in Ä., Chlf. und Bzl. Durch Erhitzen mit H_2SO_4 wird der Metapropionaldehyd in gewöhnlichen Propionaldehyd übergeführt. Versuche, Derivate beider Polymeren darzustellen, haben noch zu keinem Ergebnisse geführt und werden fortgesetzt. (AmCh. **12**. 352—54. Mai. Cornell-Univ.) BODLÄNDER.

Paul C. Freer, *Die Wirkung von Natrium auf Aceton.* Wird Aceton mit Natrium versetzt, so entweicht etwas Wasserstoff, ein Teil des Acetons wird zu Isopropylalkohol reduziert, und ein sehr unbeständiges Natriumacetonat scheidet sich aus. Man erhält dasselbe in reinerem Zustande, wenn man in einem Wasserstoffstrome fein verteiltes Natrium mit einer Schicht wasserfreien Ä. bedeckt und eine Lsg. von Aceton in Ä. allmählich zutropfen läfst. Das *Natriumacetonat* scheidet sich dabei als ein weifser Körper aus von der Zus. $CH_3.CO.CH_2Na$. Durch Eintragen in verd. HCl bildet sich aus dem Körper Aceton. Bei der angegebenen Darstellungsweise des Natriumacetonates bildet sich viel Wasserstoffgas. Vf. nimmt an, dafs das Natrium ein Atom Wasserstoff ersetzt, so dafs der Körper dem Natriumacetessigester analog wäre. Es gelang bisher noch nicht, denselben durch Behandlung mit Chlorkohlensäureäther in Acetessigester umzuwandeln; doch werden die Verss. fortgesetzt. (AmCh. **12**. 355—57. April. Lab. der Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

A. Hantzsch, *Über das sogen. Cyanaceton.* Nach GLUTZ entsteht aus Chloraceton und Cyankalium *Cyanaceton* (H. I. 810), die Verb. hat indessen die Formel $C_{10}H_{12}N_2O_2$ (F. 176°) und entsteht nach:

$$3\,CH_3.CO.CH_2CN + H_2O = CH_3.COOH + C_{10}H_{12}N_2O_2$$

aus zunächst entstehendem Cyanaceton. Die Verb. wird noch näher untersucht. Schliefst man bei der Rk. W. aus und arbeitet in alkoholischer Lsg., so wird ein Öl erhalten, welches bei über 120° siedet, ähnlich, wie das angebliche Cyanaceton von MATHEWS und HODGKINSON (H. I. 810). Eine Verb. von konstantem K. war aber hieraus nicht zu isolieren. (B. **23**. 1472—74. 9/6. [21/5.] Zürich.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Über das Dimethyläthylendiamin.* Ähnlich wie CIAMICIAN u. ZANETTI (**89**. II. 585) aus Dioximen Diamine darstellen, hat Vf. Diacetyl nach Darst. des Dioxims durch Na und A. zu Dimethyläthylendiamin reduziert.

Dimethyläthylendiaminoxalat, $\begin{matrix}CH_3.CH.NH_2\\ CH_3.CH.NH_2(COOH)_2\end{matrix}$, F. 23,7—23,8°, Krystalle aus W. durch A., Dimethyläthylenchloraurat, $C_4H_{12}N_2.2\,HAuCl_4$, orangegelbe Krystalle, zwl. in W., F. 238°. (B. **23**. 1357—59. 9/6. [10/5.] Bologna. CIAMICIAN's Laboratorium.) WAGNER.

H. B. Gibson und **C. F. Kahnweiler**, *Über gewisse Derivate der Furfurakrylsäure.* Furfurakrylsaures Silber gab mit Jodmethyl *Furfurakrylsäuremethyläther*, schöne rhombische Krystalle vom F. 27° und K_{774}. 227—228°. Durch Behandlung des Ä. mit NH_3 im zugeschmolzenen Rohre bei 100° entstand *Furfurakrylamid*, $C_7H_5O_2.NH_2$, F. 168—169°. Bei Einwirkung von trocknem Brom auf Furfurakrylsäure bildet sich schon in der Kälte *Bromfurfurdibrompropionsäure*, $C_7H_5Br_3O_3$, ein

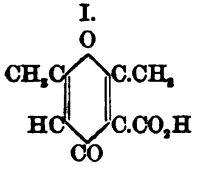
in A. und Ä. ll., in Bzl. und CS_2 wl., in W. unl. fester Körper, der sich, ohne zu schmelzen, bei Erwärmung zers. Aus dem in W. suspendierten Körper spaltet sich schon in der Kälte, leichter bei 40°, CO_2 u. HBr ab, und es entsteht ein farbloses, schweres Öl, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde und sich als *Bromfurfurbromäthylen*, $C_6H_4Br_2O$, erwies, K_{14}. 108—112°. Nach der Destillation mit Wasserdampf blieb in der Retorte eine krystallinische Substanz zurück, die wahrscheinlich mit Bromfurfurakrylsäure identisch ist. Bromfurfurbromäthylen ging bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge in das entsprechende *Acetylen* über, dessen Kupferverb. die Formel $(C_6H_2BrO)_2Cu_2$ hat und das selbst nicht rein dargestellt werden konnte. Aus dem Acetylen, einem farblosen Öle von K_{19}. 65—68°, wurde durch Oxydation mit Ferricyankalium *Dibromdifurfurdiacetylen*, $C_4H_2BrO.C \vdots C.C \vdots C.C_4H_2BrO$, erhalten, ein bei 126° schm. Körper.

Durch Behandlung der alkoh. Lsg. der Bromfurfurdibrompropionsäure mit Zinkstaub gelang es, die beiden Bromatome in der Seitenkette zu eliminieren und fast in der theoretischen Menge *Bromfurfurakrylsäure*, $C_7H_5BrO_3$, zu erhalten. Dieselbe bildet Säulen vom F. 176—177°, ihr Bariumsalz hat die Formel $(C_7H_4BrO_3)_2Ba + H_2O$, das Calciumsalz hat 3 Mol. W., das Silber- und das Natriumsalz sind wasserfrei, und der durch Erhitzung der Säure mit A. und konz. H_2SO_4 dargestellte *Bromfurfurakrylsäureäthyläther*, $C_7H_4BrO_3.C_2H_5$, hat K_{14}. 151—152° und F. 42°. Die Darst. des Amides aus dem Ä. gelang nicht.

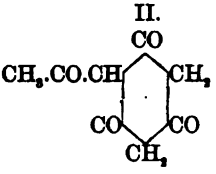
Beim Erhitzen von Bromfurfurdibrompropionsäure auf 130° im H_2SO_4-Bade entweicht HBr und es entsteht *Bromfurfurbromakrylsäure*, $C_7H_4Br_2O_3$, ein bei 178 bis 179° schm., in W. fast unl., in A. u. Ä. ll., in Chlf. u. CS_2 wl. Körper. Das Bariumsalz hat 2 Mol. W., das Silber- und das Kaliumsalz sind wasserfrei und der durch Erhitzen der Säure mit A. und H_2SO_4 dargestellte Äthyläther, $C_7H_3Br_2O_3.C_2H_5$, hat F. 55—56°. (AmCh. **12**. 314—25. Harvard-College.) BODLÄNDER.

Franz Feist, *Über Dehydracetsäure*. Bei der Prüfung der für die Dehydracetsäure aufgestellten vier Konstitutionsformeln ergiebt sich, daſs keine derselben dem Verhalten vollständig entspricht. Die Formel von OPPENHEIM und PRECHT erklärt nicht den Zerfall der Säure mittels Alkalien in Aceton, Kohlensäure und Essigsäure und ferner nicht ihre leichte Überführbarkeit in Derivate des Pyridins. Die von SCHIBBYE vorgeschlagene Formel mit einem C_3-Ring wird im Verlauf seiner Unters. zu Gunsten der Annahme einer CO_2H-Verbindung selbst verworfen; auch die Formeln von HAITINGER (I.) und von OSTWALD (II.) (mit Reserve vorgeschlagen) sind nicht einwandfrei.

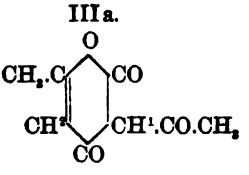
I.



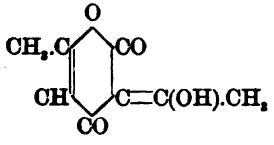
II.



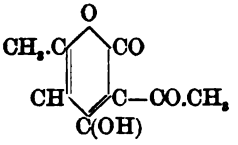
IIIa.



IIIb.

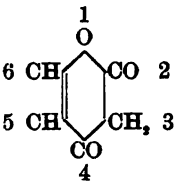


IIIc.



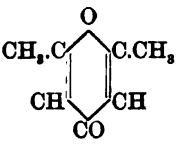
(IIIb. und IIIc. sind tautomere Formen zu IIIa.) Gegen die HAITINGER'sche Formel sprechen u. a. folgende Gründe: a. Die Dehydracetsäure bildet nicht wie die anderen Carbonsäuren des Pyrons beständige Xanthosalze; b. die Dehydracetsäure

läfst sich unzersetzt destillieren; c. die Dehydracetsäure bildet mit Phosphorpentachlorid kein echtes Säurechlorid, indem das Prod. nicht unzersetzt destilliert und mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist; d. die Dehydracetsäure bewirkt nach OSTWALD wie die Anhydride, die höheren Fettalkohole und die substituierten Phenole bei Benzol eine molekulare Depression von 49,73 bis 59,92. — Hinsichtlich der OSTWALD'schen Formel ist der Zerfall mit Alkalien und der Übergang in Lutidon wohl leicht zu formulieren, aber die beiden Umsetzungen aus chemischen Gründen unwahrscheinlich, indem hierbei der C_6-Ring an einer Stelle (zwischen CH_2—CO—) gespalten werden müfste, die erfahrungsmäfsig der Einw. des Ammoniaks und des Alkalis widersteht; ferner müfste bei dieser Formel mehr als ein Molekül Phenylhydrazin oder Hydroxylamin einwirken und auch durch Essigsäureanhydrid oder -chlorid ein Acetylderivat entstehen. — Da nun die Dehydracetsäure kein Benzol-(C_6-)Derivat u. wahrscheinlich auch kein direktes Pyronderivat ist, da sie ferner kein Carboxyl enthält und durch Kondensation zweier Moleküle Acetessigester abgeleitet werden mufs, so giebt Vf. derselben obige Formel IIIa., nebst deren tautomeren IIIb. und IIIc. Sie ist ein δ-Lakton und leitet sich von einer ringförmigen Verbindung:

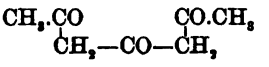


ab, welche zum Pyron in derselben Beziehung steht, wie das Pyrazolon (= Keto-dihydropyrazol) zum Pyrazol, und daher vom Vf. *Pyronon* (= Keto-dihydropyron) genannt wird. Die Dehydracetsäure ist sonach: (6) *Methyl*-(3) *Acetopyronon*. Alle bisher bekannten Umsetzungen der Dehydracetsäure lassen sich durch diese Laktonformel erklären, so a. der Zerfall der Säure unter Anlagerung von 3 Mol. Alkali und 1 Mol. W., b. die Entstehung von Pyridonderivaten mittels Ammoniak, c. das Verhalten gegen Basen, indem das zwischen den Carbonylen befindliche Wasserstoffatom (1) durch Metalle ersetzt wird, wobei wegen der Nachbarschaft von drei Carbonylgruppen eine Überlegenheit über den Acetessigester in bezug auf Säurenatur vorhanden ist; d. die Bildung der Dehydracetsäure aus Acetessigester und die Entstehung aus Acetylchlorid im Beisein von Pyridin und Picolin; e. das Auftreten saurer Eigenschaften bei dem mit 2 bezeichneten Wasserstoffatom nach Ersatz des Wasserstoffatoms 1 durch Alkyle analog dem Verhalten des Acetessigesters. — Die Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen des Vf.s zur Begründung der Auffassung der Dehydracetsäure als Methylacetopyronon sind folgende: 1. Durch Einw. von Säuren, besonders von Jodwasserstoffsäure (D. 1,5, Erhitzen auf 150—200°, 1½ Tag) liefert die Dehydracetsäure unter Abspaltung von Kohlensäure das *2,6-Dimethylpyron* (I.) (K. 248—249° bei 713 mm, F. 132°, weifse Nadeln, ll. in W., A., l. in Ä.), welches beim Kochen der wss. Lsg. mit konz. Barytwasser in ein hellgelbes Bariumsalz, $C_7H_8O_2Ba$ (+ $4H_2O$) übergeht, aus dem mittels Salzsäure das *Diacetylaceton* (II) (F. 49°, farblose Krystallblätter aus Ä.) gewonnen wird. Dieses aus dem Dimethylpyron durch Aufnahme von W. entstandene β-Triketon der Fettreihe läfst sich wieder rückwärts in das Anhydrid Dimethylpyron verwandeln und liefert mit Ammoniak glatt das bekannte *$\alpha\alpha$-Lutidon* (III.) (**87**. 333).

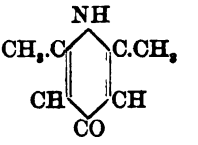
I.



II.

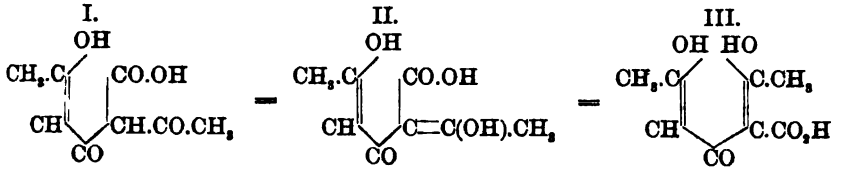


III.

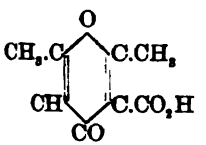


Hierdurch ist zugleich bewiesen, dafs die Verb. $C_7H_8O_2$ zwei Methyle und nicht ein Methyl enthält. Die Bildung des Dimethylpyrons aus Dehydracetsäure wird so erklärt: Der Laktonring des Methylacetopyronons wird zunächst unter Wasseran-

lagerung gesprengt; die so entstehende offene Ketonsäure (I.) reagiert in der tautomeren Form (II.) oder anders geschrieben (III.), so daſs durch Austritt von W. der Pyronring, durch Abspaltung von CO_2 das Dimethylpyron entsteht:



2. Dasselbe Dimethylpyron wird aus dem Dimethylpyrondicarbonsäureester (**87.** 333) durch Verseifen mit verd. Schwefelsäure erhalten. 3. Hinsichtlich der Natur der Dehydracetsäure als Säure ist sie schwächer sauer als eine echte Carbonsäure, indem sie sich a. zwar in Ammoniak in der Kälte l. löst, aber kein beständiges Ammonsalz bildet, sondern beim Verdunsten der Lsg. unverändert zurückbleibt; b. mit Barytwasser und Phenolphtaleïn nicht scharf titrieren läſst. Die Dehydracetsäure ist aber stärker sauer als gewöhnliche Phenole, Acetessigester u. s. w., indem sie sich wie Diacetessigester u. verwandte Diketonsäureäther in Soda u. Dicarbonat löst; umgekehrt kann aus der alkal. Lsg. nach Sättigung mit CO_2 ein Teil der Säure durch Ä. extrahiert werden, was man von einem Acetopyronon erwarten konnte. 3. Aus dem Dehydracetchlorid (F. 101°) entsteht mittels konz. Schwefelsäure eine mit der Dehydracetsäure isomere Säure, die wirkliche *Dimethylpyron-β-carbonsäure:*



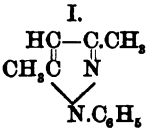
(F. 98,5—99°, weiſse Krystalle aus lauem W., ll. in Bzl., Chlf. etc.) nach der Gleichung: $C_8H_8O_5Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + C_8H_8O_4$. Diese Säure wird durch Barythydrat in der Hitze, wie die Dehydracetsäure, in Aceton, CO_2 und Essigsäure gespalten, ist aber viel stärker sauer als diese. Sie ist einbasisch, bildet ein Ammonsalz in der Kälte, liefert mit Ammoniak weiterhin Lutidonverbindungen, löst sich in Soda unter starker CO_2-Entwickelung und hat vor allem das Carboxyl so wenig fest gebunden, daſs nicht allein durch Erhitzen glatt Dimethylpyron entsteht, sondern daſs es bei mehreren Rkk. — z. B. Kochen mit W., Einw. von Phenylhydrazin — mit gröſster Leichtigkeit Kohlensäure abgiebt. Da hier sonach die wirkliche Dimethylpyron-β-carbonsäure vorliegt, so ist die Dehydracetsäure um so sicherer α-Methyl-β-acetopyronon. Zu bemerken ist noch, daſs die neue Säure nach OSTWALD 73 mal besser leitet als die Dehydracetsäure, und daſs die Salze beider Isomeren sowohl nach Löslichkeit als nach Aussehen verschieden sind. (A. **257**. 253—97. 12/5. [20/3.] Zürich. Chem. Lab. [Prof. A. HANTZSCH] des Polytechn.) WACHTER.

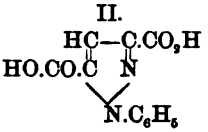
Angelo Angeli, *Über die Kondensationsprodukte des α-Acetylpyrrols mit dem Benzil.* Erwärmt man die beiden Verbb. mit konz. KHO-Lauge auf dem Wasserbade, so bilden sich in Alkali unlösliche Krystalle und eine alkalische Lsg. Erstere sind *Diphenylpyrrylcrotolakton*, $C_{20}H_{15}NO_2$, gelbe Blättchen aus sd. Bzl., F. 184°, die Verb. entsteht analog dem Triphenylcrotolakton von JAPP und MILLER. Die alkal. Lsg. enthält das K-Salz der *α-Diphenyl-β-pyrroylpropionsäure*, $COOH.C(C_6H_5)_2.CH_2.CO.C_4H_3NH$. F. 216°.

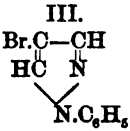
α-Acetylpyrrol kann leicht mit Säureestern, z. B. Oxalsäurediäthylester, kondensiert werden, es entsteht *Pyrroylbrenztraubensäureäthylester*, $C_4H_3NH.CO.CH_2.CO.COO.C_2H_5$, gelbl. Blätter, F. 123°. Ein Nebenprod., $C_8H_5NO_2$, bleibt zu untersuchen. (B. **23**. 1355—57. 9/6. [10/5.] Bologna. CIAMICIAN's Lab.) WAGNER.

L. Balbiano, *Über einige Derivate des 1-Phenylpyrazols.* Zur Ermittlung der Stellung der Bromatome der bromierten Derivv. des 1-Phenylpyrazols (**89**. I. 579) waren Abkömm-

linge bekannter Konstitution notwendig, unter welchen die Phenylpyrazolcarbonsäuren (welche aus den Alkylpyrazolen durch Oxydation entstehen), resp. deren Bromderivate zum Vergleiche besonders wichtig sind. Acetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ (COMPES) vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-(3,5)-dimethylpyrazol I, welches durch Oxydation (Kaliumpermanganat in alkal. Lsg.) in *1-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäure* II (F. 255—256° unter Zers., weiße Blättchen aus A. u. warmem W., Blei- u. Silbersalz nahezu unl. in W.) übergeht, die ihrerseits durch Brom (Eisessiglsg.) in 1-Phenyl-4-brompyrazol-(3,5)-dicarbonsäure, $C_3Br(CO_2H)_2N_2C_6H_5$ (F. 244° unter Zers., farblose Warzen, wl. in warm. W., l. in warm. A. u. Eisessig) übergeführt wird. Letztere zerfällt beim Erhitzen (240—250° im Ölbade) in Kohlensäure u. 1-Phenyl-4-brompyrazol III:







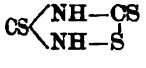
(F. 81° korr., weiße glzd. Nadeln, l. in Bzl., Ä. u. Chlf., bei 293—295° teilweise Zersetzung, das Chloroplatinat, $(C_3H_2BrN_2C_6H_5)_2H_2PtCl_6 + 1^1/_2H_2O$ zerfällt bei 160—170°). Das zum Gegenversuche direkt bromierte 1-Phenyl-(3,5)-dimethylpyrazol liefert das Bromderivat $C_3Br(CH_3)_2N_2C_6H_5$ (hellgelbe Fl., l. in A.), welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. dieselbe 1-Phenyl-4-brompyrazol-3,5-dicarbonsäure (F. 244°) liefert, die unter Austritt von Kohlensäure in 1-Phenyl-4-brompyrazol (F. 81°) übergeht. Sonach ist das Bromphenylpyrazol aus Brom u. 1-Phenylpyrazol identisch mit dem 1-Phenyl-4-brompyrazol, u. ferner ist zu bemerken, daß Brom bei der Einw. auf 1-Phenylpyrazol in Metastellung zum Stickstoff tritt, d. h. in dieselbe Stellung, die es beim direkten Bromieren des Pyridins nach der Methode von HOFMANN u. F. BLAU einnimmt. — Bei Bearbeitung des 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazols (CLAISEN u. MEYEROWITZ) wird man voraussichtlich zur 1-Phenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure u. zum 1-Phenyl-3-brompyrazol gelangen. (B. **23**. 1448—53. 9/6. [April.] Messina. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Hantzsch, *Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten*. Versetzt man gleichmolekulare Mengen von Chloraceton und Acetessigester langsam mit überschüssigem konz. NH_3, so scheidet die zunächst klare Fl. unter lebhafter Selbsterwärmung ein Öl ab, welches in verd. HCl zum Teil sich löst. Das nicht gelöste erstarrt und ist *2,5-Dimethylpyrrolcarbonsäureester* (H. III. 649). Voraussichtlich entsteht zunächst Amidocrotonsäureester, der sich mit Chloraceton kondensiert. (B. **23**. 1474—76. 6/9. [21/5.] Zürich.) WAGNER.

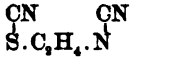
C. Parenti, *Äthylendithiocyanat*. ANT. FLEISCHER (**71**. 213) erhielt durch Behandeln von Persulfocyansäure mit alkoh. Kali eine Verb. CSNK, welche nicht das gewöhnliche Schwefelcyankalium war, und die zuerst als Isoschwefelcyankalium betrachtet wurde. Als er jedoch bei weiteren Verss. durch Einw. von C_2H_5Br nicht zu der Isoverb. $CSN(C_2H_5)$, kenntlich durch ihren stechenden Geruch, gelangte, so sah er sich genötigt, diesen Äther, sowie das Kaliumsalz, aus dem er dargestellt war, als Dithiocyanate zu betrachten (**75**. 164). Vf. hat nun 1 Mol. Äthylenbromid auf 1 Mol. Persulfocyansäure bei Ggw. von 2 Mol. alkoh. Kali einwirken lassen. Es entsteht eine krystallinische Masse, die, von dem bei der Rk. sich bildenden KBr getrennt und mit sd. W. behandelt, sich zum Teil auflöst. Ungelöst bleiben eine Menge schlecht ausgebildeter harter Krystalle, F. 137—140°, während aus der filtrierten Lsg. sich beim Erkalten dünne Prismen von gelblichweißer Farbe bis 1 cm lang ausscheiden, die bei 149—150° schmelzen. Die Analysen dieses letzteren Produktes stimmen mit der Formel des Äthylensulfocyanates, das gleichzeitig von SONNEN-

SCHEIN und BUFF gefunden wurde; aber die Eigenschaften sind ganz andere, so ist z. B. F. des Sulfocyanates 90°. Das bei 149—150° schmelzende Prod. ist wl. in k. W. und A., zl. in sd. W. und A., l. in heifsem Chlf. und CS_2, unl. in Ä. und Bzl., l. in Essigs. Es löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und wird durch W. unverändert wieder ausgeschieden. Nachdem es geschmolzen ist, erstarrt es bei 130°, die Schmelztemperatur bleibt fernerhin konstant, aber die E.-Temperatur sinkt noch bis 118°, womit das Minimum erreicht ist. Die wss. Lsg. giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Lsgg. der Alkalien geben in der Kälte die betreffenden Sulfocyanate.

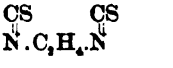
Das Prod. ist ein Isomeres des Äthylensulfocyanates und wohl als das *Äthylendithiocyanat* zu betrachten. Nimmt man die von GLUTZ gegebene Konstitution der Persulfocyansäure an I, so mufs II die der Dithiocyansäure darstellen. Den drei Isomeren: Äthylensulfocyanat, -isosulfocyanat, -dithiocyanat kämen III, IV, V zu:

I 

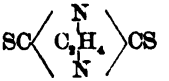
II

III 

Sulfocyanat
F. 90°

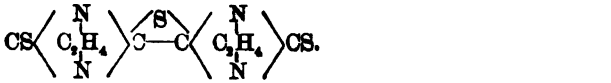
IV 

Isosulfocyanat
(?)

V 

Dithiocyanat
F. 149—150°.

Der bei 137—140° schmelzende Körper konnte nicht ganz rein erhalten werden. Wl. in kalter H_2SO_4, beim Erwärmen zeigt die grünliche Fl. blaue Fluoreszenz, und es tritt bald Ausscheidung von Schwefel ein. Die Analysen stimmen ziemlich gut mit der Formel $C_4N_4S_3(C_2H_4)_2$. Der Körper hat möglicherweise folgende Konstitution:



Schliefslich weist Vf. darauf hin, dafs reine, aus W. umkrystallisierte Persulfocyansäure mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. (Gz. **20**. 178—82. April. [Febr.] Techn. Inst. Modena.) LE BLANC.

C. Loring Jackson und **W. D. Bancroft**, *Über Tetrabromdinitrobenzol.* Durch Lösen von Tetrabrombenzol, welches nach von RICHTER's Methode aus Tribromanilin dargestellt war, in HNO_3 von D. 1,52, Zusatz von einem gleichen Volum konz. H_2SO_4 u. Kochen wurde das bei 228° schm. *Tetrabromdinitrobenzol* dargestellt. Bei Anwendung eines unreinen Tetrabrombenzols bildete sich daneben *Pentabromnitrobenzol*, $C_6Br_5NO_2$, ein bei 248° schm., in kleinen weifsen Nadeln krystallisierender Körper, der in W. und PAe. unl., in h. A. wl., in h. Bzl. u. Chlf. ll. und in Ä. und CS_2 sll. ist. Zuweilen entsteht auch Hexabrombenzol, C_6Br_6, vom F 315°.

Das Tetrabromdinitrobenzol wird von alkoh. NH_3 beim Erhitzen in offenen Gefäfsen nicht angegriffen, sondern nur bei Erhitzung auf 100° im zugeschmolzenen Glasrohre. Es bildet sich ein orangegelbes, in allen üblichen Lösungsmitteln unl., bei 285° noch nicht schm. Pulver der wahrscheinlichen Zus. $C_6Br(NO_2)_2(NH_2)_2$. Mit Anilin erhitzt, bildete das Tetrabromdinitrobenzol *Bromdinitrotrianilidobenzol*, $C_6Br(NO_2)_2(C_6H_5NH)_2$, ein dunkelrotes, krystallinisches Pulver vom F. 175—176°, welches in Bzl., Chlf., CS_2, Aceton ll. ist; es hat weder basische, noch saure Eigenschaften. Mit Natriummalonsäureester giebt Tetrabromdinitrobenzol *Dibromdinitrophenylmalonsäureester*, $C_6HBr_2(NO_2)_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 89°; derselbe hat deutlich saure Eigenschaften und zers. in Ggw. von A. Carbonate unter Bild. roter Alkalisalze. Erwärmt man den Ester mit 2 Mol. Anilin, so entsteht *Bromanilidodinitrophenylmalonsäureester*, $C_6HBr(C_6H_5NH)(NO_2)_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 125°, der schwächer saure Eigenschaften hat als der Dibromester. Bei Reduktion von Dibromdinitrophenylmalonsäureester mit Zinn u. HCl entstand eine Base und ein Chlorid, deren Eigenschaften und Zus.

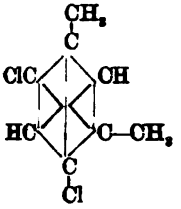
am besten für *Bromamidoxindol*, $C_6H_2BrNH_2(CH_2CONH)$, und dessen Chlorid, $C_6H_2BrNH_2(CH_2CONH).HCl.H_2O$, faſsten. Die Base hat F. 212° und bildet weiſse Nadeln. Sie ist vermutlich ein o-Brom-p-amidoxindol; die p-Stellung der Amidogruppe ergiebt sich aus den Unterss. von JACKSON und ROBINSON (**90**. 470) über den Bromdinitrophenylmalonsäureester, die o-Stellung des Broms ist wegen der Analogie der Derivate des Tetrabromdinitrobenzols mit denen des Tribromdinitrobenzols wahrscheinlich. Von den ersteren sind nur drei Bromatome leicht ersetzbar; es ist anzunehmen, daſs diese in symmetrischer Stellung sich befinden, das nicht ersetzbare Brom in der unsymmetrischen o-Stellung. (AmCh. **12**. 289—307. Harvard-College.) BODLÄNDER.

C. Loring Jackson, *Allgemeine Betrachtungen in bezug auf gewisse aus Bromnitrobenzolen dargestellte Verbindungen.* Bei den vom Vf. untersuchten Rkk. von Natriummalonsäureester mit Tribromtrinitrobenzol, Tribromdinitrobenzol und Tetrabromdinitrobenzol und von Natriumacetessigester mit Tribromdinitrobenzol (**89**. II. 180; **90**. I. 118. 470. 675. 935 und vorstehendes Referat) wird nur ein Brom durch das Malonsäureesterradikal ersetzt, ein zweites durch H, das dritte und vierte bleibt erhalten. Diese noch unerklärte Verschiedenheit des Verhaltens der drei Bromatome beruht nicht auf ihrer Stellung im Benzolring, da dieselbe beim Tribromtrinitrobenzol bei allen dreien die gleiche ist. In bezug auf die Acidität der substituierten Malonsäure- und Acetessigester und Ketone ergab sich, daſs im Benzolkern die Einführung einer Nitrogruppe dieselbe erhöht, daſs der Ersatz von H durch Br dieselbe vermindert, daſs der Ersatz von Brom durch den Anilinrest, C_6H_5NH, sie sehr erheblich verringert, und daſs in den Seitenketten eine Acetylgruppe eine fast doppelt so groſse Säure bildende Kraft hat als die zwei Carboxylgruppen. (AmCh. **12**. 307—13.) BODL.

J. Hausser, *p-Nitro-o-toluolsulfonsäure.* Diese Säure, deren Formel $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$ ist, wurde schon vor langer Zeit von BEILSTEIN und KUHLBERG entdeckt. Vf. stellte dieselbe auf folgende Weise dar: 200 g krystallisiertes p-Nitrotoluol wurden in kleinen Mengen nach und nach zu 260 g krystallisierender Schwefelsäure mit 44% Anhydrid gesetzt. Die Rk. ist so lebhaft, daſs man anfänglich mit Eis kühlen muſs. Nachdem man schon die Hälfte des Nitrokörpers zugesetzt hat, beruhigt sich die Rk., und zuletzt muſs man im Ölbade auf 150° erwärmen. Diese Temperatur darf indessen nicht überschritten werden, weil schon bei 180° Verkohlung eintritt. Man bringt nun die M. in 1500 g W., sättigt mit feingepulvertem Calciumcarbonat, filtriert von dem Sulfat ab, dampft etwas ein und läſst krystallisieren. Die Ausbeute beträgt im ganzen 64% der bei 134° schm. Säure.

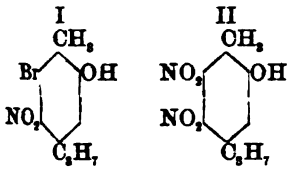
Das Ammoniaksalz der Säure krystallisiert in langen weiſsen Prismen ohne W. und wird bei 100° weder von verd., noch konz. Schwefelsäure zers. Kali entwickelt dagegen bei 100° Ammoniak. Das Natronsalz, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(SO_3Na) + 2H_2O$, wird gleichfalls durch Schwefelsäure nicht zers., umgekehrt treibt aber die Nitrosäure aus Natrium- oder Ammoniumsulfat Schwefelsäure aus. Dasselbe ist der Fall mit Kupfer- u. Zinksulfat. Das m-sulfonierte Nitrotoluol scheint ähnliche Eigenschaften zu haben, was Vf. durch Bestimmung der kalorimetrischen Konstanten noch näher nachweisen wird. (BPar. [3.] **3**. 797—99.) SACHSSE.

Ad. Claus u. H. Burstert, LXI. *Über die Chlorierungsprodukte des m-Xylols.* Läſst man auf m-Xylol (in Chloroformlsg.) nach der WILLGERODT'schen Methode bei Gegenwart von Eisen als Halogenüberträger Chlor einwirken, so tritt das Chlor nur in den Kern. Das Einleiten des Chlors (etwa alle Sekunden eine Blase) geschieht unter Eiskühlung bis zur Ausscheidung kleiner krystallinischer Blättchen u. Braunfärbung der Fl., u. werden hierbei folgende Chlorxylole erhalten: 1. Monochlor-m-xylol (K. 180—181° unkorr.), von O. JACOBSEN näher (B. **18**. 1760) beschrieben. 2. (4,6)-Dichlor-m-xylol:

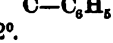


(F. 68° unkorr., K. 222°, farbl. perlmutterglzd. Blätter), sublimiert unzersetzt, wird durch Salpetersäure (D. 1,18) beim Erhitzen (150°) u. in geringerer Menge durch Kaliumpermanganat zu (4,6)-Dichlor-(3)-Methylbenzoësäure, $Cl^4.Cl^6.C_6H_2.CH_3^3.CO_2H^1$ (F. 170°, farbl. Nadeln, ll. in A., Ä. etc.), durch Chromsäure in Eisessiglsg. zu Dichlorisophtalsäure, $Cl^4.Cl^6.C_6H_2.CO_2H^1.CO_2H^3$ (F. 280° unkorr., farbl. Nadeln, ll. in A., Ä. etc.) oxydiert; letztere entsteht auch mittels Salpetersäure (D. 1,18) beim Erhitzen auf 220°. 3. Trichlor-m-xylol, $Cl^4.Cl^6.Cl^2.C_6H.CH_3^1.CH_3^3$ (F. 117° unkorr., farbl. glzd. Nadeln, ll. in Bzl., Ä. etc.), wobei noch nicht sicher festgestellt ist, ob das dritte Chloratom die Stellung 2 oder 5 hat. Sowohl Salpetersäure (D. 1,18) als auch Chromsäure in Eisessiglösung oxydieren die Säure nur zu Trichlorisophtalsäure, $C_6.HCl_2.(CO_2H)_2$ (F. 223° unkorr., farbl. Nädelchen, l. in heifsem W., ll. in A. etc.), 4. Tetrachlor-m-xylol, $C_6Cl_4(CH_3)_2^{1.3}$ (F. 210° unkorr., weifse, sehr spröde Nadeln, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, ll. in Ä., Chlf. etc.), nicht unzersetzt unter gew. Druck destillierbar, weshalb dieser Körper durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von A. u. Chlf. rein dargestellt wurde. Die Oxydation einer oder beider Methylgruppen desselben zu den entsprechenden einbasischen, resp. zweibasischen Säuren gelang bis jetzt nicht. (Jpr. [2.] **41**. 552—63. 16/5. [April] Freiburg i./B. Chem. Univ.-Lab.) WACHT.

G. Mazzarra, *Über die Konstitution von Thymochinon- und Carvacrolderivaten* (V. Mitteil.). **89**. II. 495 hatte Vf. wahrscheinlich gemacht, dafs dem Bromnitrocarvacrol und dem Dinitrocarvacrol die Formeln I u. II zukommen (CARSTANJEN **77**. 581):

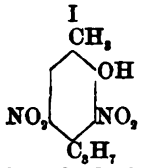


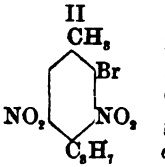
Er beschäftigt sich jetzt weiter mit der Konstitutionsfrage und stellt zu dem Zwecke mehrere Verbb. dar. Das *Dinitrocarvacrol* selbst ist von CARSTANJEN dargestellt, aber nicht beschrieben worden. Aus PAe. krystallisiert es in Nadeln, die zu Gruppen vereinigt sind; gelblichweifs, wird im Lichte rötlich, F. 117°, l. in verd. A. *Benzoyldinitrocarvacrol*, $C_6H(C_3H_7)(CH_3)(NO_2)_2OCOC_6H_5$. Aus verd. A. in prismatischen Blättchen von gelber Farbe, die sich am Lichte bräunen. F. 98 bis 100°, l. in PAe. und Bzl. *Diamidocarvacrol*, $C_6H(C_3H_7)(CH_3)(NH_2)_2OH$, aus der Dinitroverb. durch Behandeln mit Zinn und HCl. Amorphes, rotes Pulver, wl. in PAe. Es schmilzt unter Erweichen bei 90°. Sein Chlorhydrat krystallisiert in weifsen Blättchen, die am Lichte violett werden. *Benzoylamidonitrocarvacrol*, $C_6H(C_3H_7)(CH_3)(NO_2)(NH_2).OCO.C_6H_5$, aus Benzoyldinitrocarvacrol durch Reduktion (1 Stde. lang) mit Zinn und HCl. Beim freiwilligen Verdunsten des A. scheiden sich aus der alkoh. Lsg. rosenrote Blättchen von schwach metallischem Glanze aus, die gegen 200° ein weifses Sublimat geben, gegen 230° erweichen u. bei 280—283° schmelzen, swl. in PAe. Das Chlorhydrat ist wl. in W. und A., und seine alkohol. Lsg. giebt mit $PtCl_4$ einen gelben Niederschlag, $(C_{17}H_{18}N_2O_4HCl)_2PtCl_4$, der aus absolutem A. in gelben Nadeln krystallisiert. Bei 30—40° entweicht HCl. — Läfst man Zinn und HCl 5 Stdn. lang bei 100° auf Benzoyldinitrocarvacrol einwirken, so entsteht das *Amidobenzamidocarvacrol*, $C_6H(C_3H_7)(CH_3)(NH_2)NO$, violette Prismen aus sd. A., sie



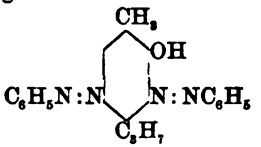
erweichen bei 125° und schmelzen bei 130—132°.

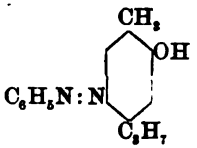
Aus der Bild. des Benzoylderivates aus Dinitrocarvacrol und der des Oxythymochinons durch Oxydation des Amidoderivates geht mit Sicherheit hervor, dafs eine Nitrogruppe sich zu OH in der o-, die andere in der p-Stellung befindet. Dem Dinitrocarvacrol kommt also folgende, dem Dinitrothymol analoge Formel zu (I):





Es scheint nun wahrscheinlich, daſs auch dem Bromnitrocarvacrol die dem Bromnitrothymol entsprechende Formel (II) zukommt. Weitere Unterss. sind im Gange. Da die Formel für Dinitrocarvacrol jetzt endgültig festgestellt ist, so können auch dem *Phenyldisazocarvacrol* (Gz. **15**. 214), welches bei der Oxydation gleich dem Diamidocarvacrol Oxythymochinon giebt, und dem *Phenylazocarvacrol*, das durch Eisenchlorid zu Thymochinon oxydiert wird, nur folgende Formeln zugeschrieben werden:



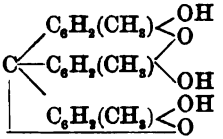


(Gz. **20**. 183—90. April. [Febr.] Chem. Inst. Parma.) Le Blanc.

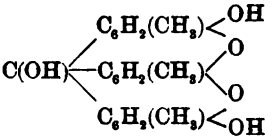
Alfons Spitzer, *Über methylierte Phoroglucine.* Bei Einw. von 6 At. Natrium in methylalkoholischer Lsg. und 6 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Phloroglucin unter Fernhaltung von Feuchtigkeit wurden aus 100 g Phloroglucin 42 g öliges, noch nicht näher untersuchten Prod., 110 g krystallisiertes Hexamethylphloroglucin, 12 g mit Wasserdampf nicht flüchtige Produkte und 32 g Penta- und Tetramethylphloroglucin erhalten. Das Hexamethylphloroglucin wurde nebst dem öligen Prod. durch Behandlung mit Kali, in dem beide unl. sind, abgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt; es hat F. 80° und K. 247,7° (korr.). Durch Erhitzen mit konz. HCl auf 190° wurde daraus *Diisopropylaceton*, $C_7H_{14}O$, abgespalten; das Reaktionsprodukt enthielt daneben Isobuttersäure und CO_2. Das Diisopropylaceton, ein bei 121—125° sdd. wasserhelles, aromatisch riechendes Öl, wurde bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 in Buttersäure und Essigsäure verwandelt.

Das *Pentamethylphloroglucin*, F. 114°, K. 261,6—263,8° korr., nimmt in methylalkoholischer Lsg. Brom auf unter Bildung des Additionsproduktes $C_{11}H_{16}O_3Br_2$. Beim Versetzen desselben mit W. wird die Hälfte des Br als HBr abgespalten und es bildet sich das in W. unl. *Monobrompentamethylphloroglucin*, $C_{11}H_{15}O_3Br$, F. 75 bis 76°, welches nicht mehr im stande ist, Brom aufzunehmen. Aus ihm bildet sich bei Erhitzung mit 1%iger Natronlauge Diisopropylketon, $C_7H_{14}O$. Bei Erhitzung des Pentamethylphloroglucins mit 20%iger HCl entstand Diisopropylketon, Isobuttersäure, Propionsäure und CO_2. Durch Luftsauerstoff wird Pentamethylphloroglucin oxydiert und es bilden sich dabei Essigsäure, CO_2 und Diisopropylketon. (MCh. **11**. 104—19. [17/4.*] Wien. Lab. von Lieben.) Bodländer.

Ed. Grimaux, *Homofluoresceïn.* Durch Einw. von Chlf. u. Ätznatron auf Orcin erhielt Schwarz (**80**. 170. 345) einen krystallisierten Körper $C_{23}H_{18}O_5$, welchen er für Trimethylfluoresceïn ansah u. als Homofluoresceïn bezeichnete. Die Verb. entsteht nach Schwarz durch Vereinigung von 1 Mol. Methylphtalsäure und 2 Mol. Orcin unter Verlust von 1 Mol. H_2O, wie das Fluoresceïn selbst entsteht durch Verb. von Phtalsäure (1 Mol.) mit Resorcin (2 Mol.). Diese Erklärung ist wenig annehmbar. Man müſste voraussetzen, daſs das Orcin, $C_6H_3.CH_3(OH)_2$, seine beiden OH-Gruppen verlieren u. zwei C-haltige Gruppen aufnehmen müſste, um sich in Methylphtalsäure zu verwandeln. Die Formel des Homofluoresceïns scheint also zweifelhaft. Vf. glaubte nun, daſs diese Verb. eher als Aurin des Orcins u. daher als



oder



$C_{22}H_{18}O_5$ betrachtet werden müfste, welche man in vorstehender Weise schreiben kann. Durch Erhitzen von Orcin mit Zinkchlorid u. Ameisensäure hat nun NENCKI (**82**. 486) einen als Orcin-Aurin bezeichneten Körper $C_{22}H_{18}O_5$ erhalten, welcher sonach mit dem Homofluoresceïn identisch sein müfste, und der Nachweis dieser Identität bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit des Vf.'s. Das nach der Vorschrift von SCHWARZ dargestellte Homofluoresceïn ist eine Na-Verb. Um sie von dem Na zu befreien, wird die Verb. mehrmals aus krystallisierender Essigsäure umkrystallisiert, wobei man rote Nadeln mit grünem Reflex erhält, welche, wie SCHWARZ schon angegeben, Krystallisationsessigsäure enthalten, welche sie bei 100° verlieren. Das nach NENCKI dargestellte Orcin-Aurin giebt genau dieselbe Verb. mit Essigsäure wie das Homofluoresceïn, verliert dieselbe ebenfalls bei 100° u. hinterläfst dann dieselben braunroten Nadeln wie dieses. Die von Essigsäure frei gemachten Präparate beider Darstellungsweisen schm. nicht unter 300°, über dieser Temp. unter Zers. Die Barytsalze sind identisch. Mit Salpetersäure giebt sowohl Homofluoresceïn wie Orcin-Aurin gleiche krystallisierende Nitrokörper, die alkal. Lsgg. beider Substanzen geben dieselbe starke Fluoreszenz, die der des gewöhnlichen Fluoresceïns ähnlich ist. Auch die Analysen von SCHWARZ für das Nitroderivat des Homofluoresceïns passen besser auf die vom Orcin-Aurin abgeleitete Formel $C_{22}H_{12}(NO_2)_6O_5.H_2O$ als auf die Formel von SCHWARZ $C_{22}H_{12}(NO_2)_6O_6.H_2O$, zu deren Erklärung derselbe gleichzeitig Nitrierung u. Oxydation angenommen hat. Das gleiche gilt auch für das aus diesem Nitroprod. abgeleitete Pentanitrodiazoamid von SCHWARZ. Das Homofluoresceïn ist sonach mit dem Orcin-Aurin identisch. (Cr. **110**. 1074—76. [27/5.*].) SACHSSE.

Ludwig Landsberg, *Über den Ersatz der Amidopruppe durch die Sulfosäuregruppe.* Wird frisch gefälltes Cuprohydroxyd mit viel wss. schwefeliger Säure erwärmt und in die warme Fl. unter kräftigem Umschütteln Diazobenzolsulfatlösung allmählich einfliefsen gelassen, so erhält man nach Beendigung der heftigen Gasentwickelung *Benzolsulfosäure*, welche Vf. nach Zusatz von Natriumcarbonat bis zur alkal. Rk. u. Verdampfen zur Trockene als Natriumsalz aus dem Rückstande auszog. Die Identität mit benzolsulfosaurem Natrium wurde durch Überführung mittels Phosphorpentachlorid in das Chlorid und dieses mittels Ammoniak in das *Benzolsulfamid* (F. 148—149°) festgestellt. Ausbeute etwa $^1/_5$ des angewandten Anilins. Es lassen sich zur gleichen Rk. auch Doppelsalze des schwefligsauren Kupferoxyduls (z. B. mit schwefligsaurem Ammon) verwenden. (B. **23**. 1454. 9/6. [16/5.] Nürnberg.) WACHTER.

Walter H. Ince, *Einwirkung von Aminen auf Diketopentamethylene.* HANTZSCH hat (**89**. II. 574) gezeigt, dafs Chlor 1,2-Diketopentamethylen mit Ammoniak unter Bild. von β-Chlorpyridin reagiert. Amine wirken, wie Vf. findet, anders. Mit primären Aminen entstehen unter Wasseraustritt Verbb., $X.C(O_1H_2)X'$, mit sekundären Verbb. $XC<^{OH}_{NH.X_1}$. Analog, aber weniger leicht reagiert das chlorierte 1,3-Diketopentamethylen.

Kondensationsprodukte aus dem chlorierten 1,2-Diketopentamethylen. (Anilinbase), $C_5H_5Cl(NC_6H_5)_2$, hellgelbes Pulver, F. 129° unter Zers., $C_{17}H_{15}N_2Cl.HCl + H_2O$, blutrote, mikroskopische Nädelchen aus sd. A., F. 142° unter Zers., zll. in A., Aceton und Essigs., kl. in W., verd. Mineralsäuren, Bzl. u. Chlf.; *p-Toluidinbase*, gelbliche Nadeln aus Ä., F. 135° unter Zers., $C_{19}H_{19}ClN_2.HCl$, rotviolett, $C_{19}H_{19}ClN_2.2CH_3.COOH$, hellrote Krystalle aus A., F. 160° unter Zers., ll. in A., Ä., Chlf., zwl. in Essigsäure; *Methylanilinbase*, $C_{12}H_{12}ClON$, gelbe Krystalle aus A., F. 126—127°.

Kondensationsprodukte aus dem chlorierten 1,3-Diketopentamethylen. p-Toluidinbase, gelbes, in Ä. unl. Pulver, Acetat, $C_{19}H_{18}Cl_2N_2.CH_3.COOH$, F. 150° unter Zers. (B. **23**. 1478—83. 9/6. [21/5.] Zürich. HANTZSCH's Lab.) WAGNER.

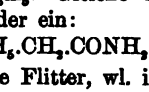
LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Attilio Purgotti, *Über das α-Toluylamid und einige seiner Derivate.* Mischt man Benzylcyanid, $C_6H_5.CH_2CN$, mit konz. H_2SO_4 (D. 1,82), so entsteht das *α-Toluylamid*, $C_6H_5.CH_2CONH_2$ (F. 154—155°). Die gröfste Ausbeute (10 g) wird erzielt, wenn man auf 10 g Benzylcyanid 15 g H_2SO_4 nimmt. Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 wird das Amid dann weiter in α-Toluylsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$, umgewandelt. *Chloralphenylacetamid*, $CCl_3.CHO—H_2NOC.CH_2.C_6H_5$, aus Chloral und Toluylamid in gleichen molekularen Mengen. F. 145°. Perlmutterglänzende Krystalle, zl. in kaltem, ll. in h. A., zl. in Ä. u. sd. Bzl. *Phenylacetylhydrazin*, $C_6H_5.CH_2.CONH—NHC_6H_5$. Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Amid wirken bei ca. 120° auf einander ein:

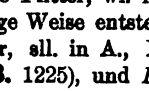
$$C_6H_5.CH_2.CONH_2 + H_2N—NHC_6H_5 = C_6H_5.CH_2.CO.NH—NH.C_6H_5 + NH_3.$$

Weifse Flitter, wl. in kaltem, zl. in sd. A., unl. in Ä. und Bzl. F. 175—176°. Auf analoge Weise entsteht *Phenylacetanilid*, $C_6H_5.CH_2.CONH.C_6H_5$, perlmutterglänzende Flitter, sll. in A., F. 116—117°, identisch mit dem α-Toluylanilid von HOFMANN (B. **13**. 1225), und *Phenylacet-p-toluid*, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$, kleine, durchsichtige Täfelchen, zl. in A. und Ä., F. 135—136°. (Gz. **20**. 177—78. April. [Jan.] Univ.-Lab. Pavia.) LE BLANC.

A. Hantzsch, *Über die Diazothiazole und ihre Umsetzungen.* Die Amidothiazole sind bekanntlich diazotierbar (**89**. II. 72), die Diazoverbb. wurden aber noch nicht isoliert. Dies ist jetzt in Form von Hydraten geschehen, z. B.:



welches aber auch als Nitrosoverb. eines Imidothiazolins, nämlich als:



aufgefafst werden kann. Die in Mehrstellung des Thiazolringes befindliche Amidogruppe läfst sich mit Hilfe des Diazokörpers meist durch Kochen mit A. durch Wasserstoff ersetzen, ferner durch Cl, Br, J beim Kochen mit der Halogenwasserstoffsäure von bestimmter Konz., nicht aber durch OH beim Kochen mit W. oder verd. H_2SO_4. Oxythiazole werden aber aus den Halogenthiazolen beim Kochen mit Alkali erhalten. (B. **23**. 1476—78. 9/6. [21/5.] Zürich.) WAGNER.

C. Willgerodt, LXII. *Methode zur Darstellung von Azohydrazinen und Polyazoverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung). Mehrfach azotierte Verbb. werden nach Vf. dadurch erhalten, dafs Halogenazokörper durch Nitrierung mit Basen u. somit auch mit Hydrazinen umsetzbar gemacht werden, wobei nach Abspaltung von Salzsäure der enthalogenierte Rest der Azoverb. in die Amidgruppe der Base eintritt. Die weiter zu nitrierenden Nitrohalogenverbb. wurden sowohl durch direkte Halogenierung von Nitro-azo- oder Nitrohydrazokörper als auch durch Einw. aromatischer Nitrohalogensubstanzen mit beweglichen Halogenatomen auf Halogenhydrazine gewonnen, u. wurden bis jetzt vom Vf. u. den Herren BÖHM, MÜHE u. ELLON folgende Resultate erhalten: a. Verarbeitung der Pikryl- u. α-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazine; gewonnene Verbb. (BÖHM). 1. Rotes Pikryl-p-chlorphenylhydrazin (F. 170 bis 175° unter Zers., rötlich-gelbe Prismen); 2. Gelbes Pikryl-p-chlorphenylhydrazin (F. gegen 176° unter Zers., gelbe Nädelchen aus Chlf.), labil, geht durch Aufkochen mit A. in die rote Modifikation über. Beide Isomere liefern beim längeren Kochen mit A. dasselbe Dinitrosonitrochlorazobenzol, beim Kochen mit Eisessig dasselbe Dinitromononitroso-p-chlorazobenzol, beim Oxydieren mit Chromsäure in Eisessig dasselbe Trinitro-p-chlorazobenzol; 3. Trinitro-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6.N{=}N.C_6H_2(NO_2)_3$, (F. 138—139°); 4. Dinitronitroso-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6.N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$, (F. 241 bis 242°); 5. Dinitrosonitro-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6.N_2.C_6H_2(NO)_2(NO_2)$, (F. 199—200°);

6. Tetranitro-p-chlorazobenzol, $Cl(NO_2)H_3C_6.N{=}N.C_6H_2(NO_2)_3$, (F. 184—185°); 7. Trinitromononitroso-p-chlorazobenzol, $Cl(NO_2)H_3C_6.N{=}N.C_6H_2(NO_2)_2(NO)$ (F. 180—181°); 8. Trinitronitrosoazobenzolphenylhydrazin, $H_5C_6.NH{-}NH{-}C_6H_3(NO_2).N{=}N.C_6H_2(NO_2)_2(NO)$, (F. 130—131°); 9. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin, $ClH_4C_6.NH.NH.C_6H_3(NO_2)N{=}N.C_6H_2(NO_2)_2(NO)$, (F. 145—156°); 10. Trinitronitrosoazobenzolazo-p-chlorbenzol, $ClH_4C_6.N{=}N.C_6H_3(NO_2).N{=}N.C_6H_2(NO_2)_2(NO)$, (F. 98—99°); 11. Trinitronitrosoazobenzolnitroazo-p-chlorbenzol, $Cl(NO_2)H_3C_6.N_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2(NO)$, (F. 111—112°); 12. Tetranitronitrosodisazobenzol-p-chlorphenylhydrazin, $ClH_4C_6.(NH_2).C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$, (F. 238—239°); 13. α-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin, $Cl^4H_4C_6.(NH)_2{}^1.C_6H_3(NO_2)^2(NO_2)^4$, (F. 146—147°); 14. Dinitro-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6.N_2.C_6H_3(NO_2)_2$, (F. 151—152°); 15. Nitronitroso-p-chlorazobenzol, $ClH_4.C_6.N_2.C_6H_3(NO_2)(NO)$, (F. 141—142°); 16. Dinitroso-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6.N_2.C_6H_3(NO_2)_2$, (F. 135—136°). b. Bearbeitung der Abkömmlinge des m-Chlorphenylhydrazins (MÜHE). Gewonnene Verbb.: Pikryl-m-chlorphenylhydrazin (F. 178—179° unkorr., orangefarbige Prismen). c. Verarbeitung des o-Chlorphenylhydrazins (WILLGERODT). Es wurde überdies Pikrylhydrazin direkt mit Bromchloroformlsg. ohne Halogenüberträger bromiert u. hierbei zwei Körper von (F. 269°, gelbe Nadeln) u. (F. 170°, rotgelbe Nadeln, höher bromiertes Prod.) erhalten. Durch Nitrierung sollen die Bromatome der letzteren beweglich u. so zur Darst. von Azohydrazinen u. Polyazokörpern nutzbar gemacht werden. d. Nitrierung des o-Nitro-m-chlor- u. des o-Nitroso-m-chlorazobenzols (ELLON). Das Chloratom der Nitrosoverb. wird durch Nitrierung beweglich. (Jpr. [2.] **41**. 563—65. 16/5. [April] Freiburg i./B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Nordenskjöld, *Über die Cyanadditionsprodukte einiger Amidoxime.* Cyangas erzeugt in alkoholischen oder benzolalkoholischen Lsgg. von Benzenyl- und β-Naphtenylamidoxim Ndd. von Cyanadditionsprodukten.

Dicyanbenzenylamidoxim, $C_6H_5C(NOH)NH.COH.CN$, Nadeln, F. 116° unt. Zers., wl. in Bzl., beim Kochen mit W. oder A. entweicht Cyan, Acetanhydrid bildet Acetylbenzenylamidoxim. *Dicyan-β-naphtenylamidoxim*, $C_{10}H_7C(NOH)NH.CNH.CN$, F. 118—119°. (B. **23**. 1462—64. 9/6. [23/5.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

B. Kühn und **M. Liebert**, *Zur Darstellung von Phenylcyanat.* Man erhitzt 50 g käufl. Phenylsenföl mit 80 g gut getrocknetem, rotem HgO, welches mit grobem Glaspulver gemischt ist, 8 Stunden unter Rückfluſs im Ölbade auf 170°, destilliert ab und fraktioniert. Erhalten werden 10 g reines Phenylcyanat gleich 20% des berechneten. (B. **23**. 1536—37. 9/6. [28/5.] Berlin. KÜHN's Labor.) WAGNER.

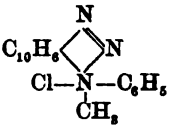
C. Zatti und **A. Ferratini**, *Über die Acetylderivate des Indols.* N-Acetylindol war bisher nicht erhalten worden, dasselbe wird aus dem Reaktionsprod. von Acetanhydrid auf Indol durch Wasserdampf erhalten. Der Rückstand enthält etwa gleiche Mengen von β-Acetylindol u. β-*n*-Diacetylindol. Letzteres geht beim Kochen mit W. in ersteres über.

n-Acetylindol, $C_6H_4{<}{\overset{CH}{\underset{N.CO.CH_3}{>}}}CH$, Öl, K_{14}. 152—153°.

β-Acetylindol giebt mit KHO und Benzaldehyd das β-Cinnamylindol, $C_{17}H_{13}NO$, gelbe Blättchen aus sd. A., F. 229—231°. (B. **23**. 1359—61. 9/6. [10/5.] Bologna. CIAMICIAN's Lab.) WAGNER.

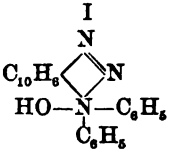
Th. Zincke, *Untersuchungen über Azoderivate des Phenyl-β-naphtylamins II.* Da nach den Unterss. des Vf's. und CAMPBELL's in den Azimiden die Gruppe $\overset{N}{\underset{N-R}{>}}N$ angenommen werden muſs, so ist die Formel, welche früher (**87**. 1139) für

die durch Oxydation mit Chromsäure aus dem Benzolazophenyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_6(N{=}NC_6H_5)^\alpha(NHC_6H_5)^\beta$, erhaltene Ammoniumbase $C_{22}H_{16}N_2OH$ aufgestellt worden war, zu ändern. Ist diese Base eine Azammoniumverb. und gehört also zu der Reihe von Ammoniumbasen, welche aus den Azimiden mittels Jodalkyl dargestellt werden konnten, so ergiebt sich für dieselbe die Formel I. Für diese spricht eine gewisse Ähnlichkeit der Base mit den Azammoniumverbb., besonders in bezug auf den intensiv bitteren Geschmack der Salze und die leichte Zersetzlichkeit der freien Base; indessen haben die zum Beweise derselben angestellten Verss. [z. B. die direkte Verknüpfung der Base mit einem Azimid, Darst. des Azammoniumchlorids:

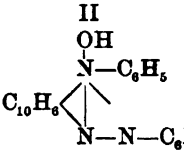


durch Oxydation der Azoverb. $C_{10}H_6(NHCH_3)(N{=}N{-}C_6H_5)$] nicht zum Ziele geführt, so dafs noch andere Formeln, in erster Linie die Formeln II und III in Erwägung zu ziehen sind:

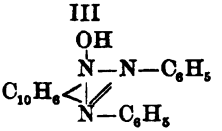
I



II



III

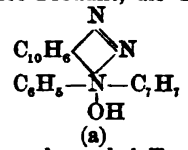


Die nach Formel II oder III zusammengesetzten Körper lassen sich in einfacher Weise aus der Azoverb. herleiten, und kennzeichnen sich die nahen Beziehungen der letzteren zu dem Oxydationsprod. durch die leichte Rückverwandlung der Base in das Azoderivat a. durch Erhitzen der wss. Lsg. der freien Base oder b. durch Einw. von Reduktionsmitteln (Zinkstaub, Natriumamalgam) auf die Salze derselben: ad a $2C_{22}H_{16}N_2OH = C_{22}H_{17}N_3$ (Benzolazo-β-naphtylphenylamin, F. 140—141°) + $C_{22}H_{15}N_3O$ (neue Base) + H_2O; ab b: $C_{22}H_{16}N_2OH + H_2 = C_{22}H_{17}N_3 + H_2O$. Bei energischer Red., und wenn das Azoderivat in Lsg. bleibt, erhält man die Spaltungsprodukte des letzteren, $C_{10}H_6(NHC_6H_5)(NH_2)$ und $C_6H_5.NH_2$. Diese Rückverwandlung läfst sich nach den Formeln II und III leicht verstehen, während die Formel I hierbei eine Verschiebung der Phenylgruppe fordert; andererseits ist nicht recht einzusehen, warum die in II und III angenommene Bindung der Stickstoffatome nicht bestehen bleibt, wenn an Stelle von Hydroxyl Wasserstoff tritt. Zur Feststellung der Frage, ob das Oxydationsprod. und die Azammoniumbasen derselben Reihe von Verbb. angehören, wurden vergleichende Reduktions- u. Oxydationsverss. angestellt, von welchen die ersteren noch kein sicheres Resultat ergaben, während mit Hilfe der salpetersauren und pikrinsauren Salze nachgewiesen werden konnte (siehe: P. Matthes), dafs aus den isomeren Azoverbb. bei der Oxydation verschiedene Basen entstehen. Dieses würde für Formel II (oder auch III) sprechen, ist aber nicht beweisend, da die Azammoniumformel geometrische Isomerie zuläfst, und daher die Verschiedenheit der Oxydationsprodukte durch solche bedingt sein kann. Zur Aufklärung sind daher weitere Verss. notwendig. Schliefslich sei bemerkt, dafs die Base ziemlich giftige Eigenschaften besitzt und wahrscheinlich zuerst und hauptsächlich auf das Grofshirn rein lähmend wirkt. Ein Kaninchen von 850 g bekam 0,1 g salzsaures Salz unter die Haut, war bald ganz betäubt, schlaff und in 10 Min. tot. (B. **23**. 1315—25. 9/6. [26/4.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

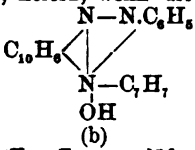
Paul Matthes, *Über Azoderivate sekundärer β-Naphtylamine und deren Oxydation.* Zur Feststellung, ob der Ammoniumbase $C_{22}H_{16}N_2OH$ die Formel I, II oder III (siehe: Zincke) zukommt, wurden verschiedene Azoderivate des Phenyl-β-naphtylamins oxydiert und die aus isomeren Azoverbb.:

$C_{10}H_6{<}^{N{=}NR}_{NHR'}$ und $C_{10}H_6{<}^{N{=}NR'}_{NHR}$

erhaltenen Oxydationsprodukte genau verglichen. Es müssen z. B. die beiden Azoverbindungen: $C_{10}H_6<\begin{matrix}N{=}NC_6H_5\\NHC_7H_7\end{matrix}$ und $C_{10}H_6<\begin{matrix}N{=}NC_7H_7\\NH.C_6H_5\end{matrix}$ ein und dasselbe Produkt, die Base (a), liefern, wenn die entstehenden Basen der Formel:

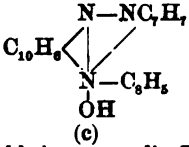


(a)



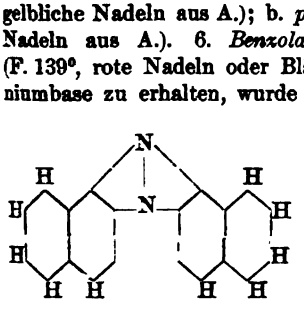
(b)

und



(c)

I entsprechen; bei Formel II (TH. ZINCKE läfst der Einfachheit wegen die Formel III weg) dagegen müssen verschiedene Produkte, b und c, entstehen. Das vom Vf. erhaltene Gesamtresultat, dafs hierbei verschiedene Basen entstehen, ist schon in der Abhandlung von TH. ZINCKE mitgeteilt und folgen hier die einzelnen Ergebnisse 1. *p-Toluolazo-β-naphtylphenylamin*, $C_{10}H_6(N{=}NC_7H_7)^1(NHC_6H_5)^2$ (F. 120°, tiefrote, metallglänzende Nadeln, ll. in Bzl., l. in A. und Eg.), erhalten aus β-Naphtylphenylamin und p-Toluoldiazochlorid bei 60—65°. Nach Oxydation mit Kaliumdichromat und Überführung des Chromates der Base in das Chlorid mit A. und Salzsäure, gelingt die Reinigung durch das wl. *salpetersaure Salz*, $C_{23}H_{18}N_3.NO_3$ (F. 284—285°, rötliche Färbung bei 140°, weifse Nadeln, wl. in W. und kaltem A.); das *pikrins. Salz*, $C_{23}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$ (F. 238—239°, glänzende, gelbe Nadeln, kaum l. in W., wl. in Eg., l. in h. A.); 2. *Benzolazo-β-naphtyltolylamin*, $C_{10}H_6(N{=}NC_6H_5)^1(NH.C_7H_7)^2$ (F. 152°, tiefrote, metallglänzende Nadeln, ll. in Bzl., l. in A. und Ä.), aus β-Naphtyltolylamin und Benzoldiazochlorid. Die Oxydation geschah mittels wss. Lg. von Chromsäure (1 : 9). a. *Salpetersaures Salz*, $C_{23}H_{18}N_3.NO_3$ (F. über 320°, schwach gelbliche Nadeln, Lösungsverhältnisse wie bei der isomeren Verb.); b. *pikrinsaures Salz*, $C_{23}H_{18}N_3.OC_6H_2(NO_2)_3$ (F. 206—207°, gelbe Nadeln, etwas dunkler als bei der Isomeren, Lösungsverhältnisse annähernd dieselben). 3. *Benzolazo-αβ-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6(N{=}NC_6H_5)^1(NH_\alpha C_{10}H_7)^2$ (F. 167°, wollige, rote Nadeln), erhalten aus α-β-Dinaphtylamin und Benzoldiazochlorid neben der isomeren α-Azoverb. $C_{10}H_6(N{=}NC_6H_5)^4(NH_\beta C_{10}H_7)^1$. Salze der Ammoniumbase: a. *Salpetersaures Salz*, $C_{26}H_{18}N_3.NO_3$ (F. 245—250° unter Zers., hellbräunliche Körner aus A.). 4. *α-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin*, $C_{10}H_6(N{=}N_\alpha C_{10}H_7)^1(NHC_6H_5)^2$ (F. 140°, dunkelrote, metallglänzende Nadeln, wl. in A., l. in Bzl. etc.), aus β-Naphtylphenylamin und Naphtalin-α-diazochlorid. Salze der Ammoniumbase: a. *Salpetersaures Salz*, $C_{26}H_{18}N_3.NO_3$ (F. über 320°, weifse, bis schwach gelbliche Nadeln aus A.; b. *pikrins. Salz*, $C_{26}H_{18}N_3.OC_6H_2(NO_2)_3$ (F. 270—271°, gelbe Nadeln aus Essigsäure). 5. *β-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin*, $C_{10}H_6(N{=}N_\beta C_{10}H_7)^1(NHC_6H_5)^2$ (F. 154—155°, ziegelrote Nadeln, ll. in Bzl.), aus β-Naphtylphenylamin und β-Naphtalindiazochlorid. Salze der Ammoniumbase: a. *Salpetersaures Salz*, $C_{26}H_{18}N_3.NO_3$ (F. 320°, schwach gelbliche Nadeln aus A.); b. *pikrinsaures Salz*, $C_{26}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$ (F. 214°, gelbe Nadeln aus A.). 6. *Benzolazo-β-β-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6(N{=}NC_6H_5)^1(NH_\beta C_{10}H_7)^2$ (F. 139°, rote Nadeln oder Blättchen, l. in A. u. Bzl.). Bei den Verss., die Ammoniumbase zu erhalten, wurde stets das *symmetrische β-β-Naphtazin*:



(F. 242—243°, gelbe, wollige Nadeln, l. in A. u. Bzl. mit blauer, und in Essigsäure mit grüner Fluoreszenz) erhalten, welches auch schon entsteht, wenn eine stark saure, wss. Lg. von Benzoldiazochlorid zu einer warmen Lg. von β-β-Dinaphtylamin hinzugegeben wird. In gröfserer oder kleinerer Menge wurden Azine auch bei der Behandlung der sub 3 und 4 beschriebenen Azoverbb. erhalten. (B. **23**. 1325—1334. 9/6. [26/4.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Strache, *Zur Kenntnis der Orthodicarbonsäuren des Pyridins.* Durch Kochen von *Cinchomeronsäure* mit Essigsäureanhydrid entsteht *Cinchomeronsäureanhydrid*, $C_5H_3N<^{CO}_{CO}>O$, Krystalle vom F. 77—78°; bei 120° sublimiert das Anhydrid unter schwacher Zers. Durch Lösen des Anhydrids in absolutem A., Eindampfen und Umkrystallisieren wird *Cinchomeronsäuremonoäthylester*, $C_5H_3N<^{COOH}_{COO.C_2H_5}$, F. 131 bis 132°, erhalten; derselbe bildet ein Silbersalz, $C_5H_3N<^{COOAg}_{COOC_2H_5}$. Der *Monomethylester* hat F. 152—154°. Aus einer h. Lsg. von Cinchomeronsäureanhydrid wird durch NH_3 das bei 228—229° schm., in W. sll. *cinchomeronaminsaure Ammonium*, $C_5H_3N<^{CONH_2}_{COONH_4}$, gefällt, welches sich mit Silbernitrat zu dem in W. wl. entsprechenden Silbersalz umsetzt; die aus diesem durch H_2S freigemachte Cinchomeronaminsäure verwandelt sich beim Eindampfen der Lsg. in saures cinchomeronsaures Ammonium, das bei weiterem Eindampfen NH_3 abspaltet und Cinchomeronsäure hinterläßt. Bei Erhitzung von cinchomeronaminsaurem Ammonium auf 120° spalten sich NH_3, und W. ab und es entsteht *Cinchomeronsäureimid*, $C_5H_3N<^{CO}_{CO}>NH$, F. 229—230°; dasselbe geht bei längerem Kochen der wss. Lsg. in Cinchomeronaminsäure, Cinchomeronsäure und deren saures Ammoniumsalz über.

Wird aus der Lsg. von Cinchomeronsäure in Anilin das Anilin verdampft, so bleibt *Cinchomeronsäuredianilid*, $C_5H_3N(CO.NH.C_6H_5)_2$, zurück, ein bei 198—206° schm. Körper, der bei Erhitzung über seinen F. Anilin abspaltet und in *Cinchomeronsäurephenylimid*, $C_5H_3N<^{CO}_{CO}>N.C_6H_5$, F. 251—253°, übergeht. In derselben Weise wurden *Cinchomeronsäurediphenylhydrazid* und *Monophenylhydrazid*, F. über 260°, dargestellt. Alle Verbb. der Cinchomeronsäure, welche die Gruppe $^{CO}_{CO}>O$ oder $^{CO}_{CO}>N$ enthalten, sind sublimierbar. (MCh. **11**. 133—48. [29/4.*] Wien. Lab. d. techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

G. Panajotow, *Über o-p-Dimethylchinolin-(Py)-α-aldehyd.* Die Verb. wurde durch Oxydation von o-p-Dimethylchinolin-α-akrylsäure (H. III. 827) mit $KMnO_4$ unter fortwährendem Ausschütteln mit Bzl. gewonnen, $C_{12}H_{11}NO$, Blättchen aus PAe., F. 107°, ll. in A. u. Ä., wl. in k. PAe. und W. (B. **23**. 1471. 9/6. [22/5.] Plovdiv (Bulgarien.) Staatsgymnasium). WAGNER.

H. Beckurts, *Zur Kenntnis des Strychnins.* Im Gegensatz zu CLAUS und GLASSNER (B. **14**. 773) fand Vf. die Zus. des *Strychnins*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (F. 265° unter Schwärzung, vierseitige Prismen), und erklärt sich der früher von einigen Forschern zu hoch gefundene F. dadurch, daß Strychnin bei 265° sich zunächst schwärzt und zusammensintert und erst schm., wenn es einige Minuten auf diese Temperatur erhitzt wird. Das mittels Ferrocyankalium aus neutralen Strychninsalzlösungen gefällte Ferrocyanstrychnin wird sowohl durch Luft und Licht, als auch durch Bromwasser in Ferricyanstrychnin umgewandelt, wobei Strychnin u. W. gebildet werden: $2[C_{21}H_{22}N_2O_2]_4H_4Fe(CN)_6 + O = (C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6Fe_2(CN)_{12} + 2C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O$. Ein Oxystrychnin wird hierbei nicht gebildet. Brom wirkt nach Vf. und FR. HAUBNER auf Strychnin so ein, daß bei Anwendung von 1 Mol. Brom in Form von Bromwasser und 1 Mol. Strychninhydrobromid in wässeriger Lösung α-Monobromstrychnin, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$ (F. 222°, rhombische Tafeln, ll. in Chlf., Bzl., A.) entsteht, während bei Einw. von 2 Mol. Brom (Bromwasser) auf 1 Mol. Strychninhydrobromid in wss. Lsg. Bromstrychnindibromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.Br_2$ (ein gelber voluminöser Körper) ge-

bildet wird, das sich bei 130—140° zersetzt. Der Körper kann auch als ein bromwasserstoffsaures Bromstrychninbromid, $C_{21}H_{20}BrN_2O_2.HBr.Br$, aufgefaßt werden, wogegen jedoch die alkalische Rk. der kalt bereiteten weingeistigen Lsg. spricht. Als Nebenprodukt entsteht bromwasserstoffsaures Bromstrychnin, welches jedoch bei Anwendung eines Überschusses von Brom nicht gebildet wird. Das in letzterem Falle allein entstehende Bromstrychnindibromid zerlegt sich mit A. in Bromwasserstoff Bromstrychnin und Aldehyd:

$$C_{21}H_{21}BrN_2O_2.Br_2 + C_2H_5.OH = C_2H_4O + 2HBr + C_{21}H_{21}BrN_2O_2.$$

Derivate des α-Monobromstrychnins: 1. Salzsaures Salz, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HCl$, rhombische Tafeln, wl. in W. u. A.; 2. HBr-Salz, platte Nadeln, wl. in W. u. A.; 3. HNO_3-Salz, Prismen; 4. $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2H_2SO_4 + 7H_2O$, rosettenförmig gruppierte Nadeln; 5. *Methyljodidverbindung*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.CH_3J$, weiße Blättchen, wl. in Ä., Chlf. und W.; 6. *Methylammoniumhydroxydderivat*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.CH_3.OH + 4H_2O$, weiße Nadeln, verkohlt bei 260°, ll. in W. und verd. A., erhalten aus der Methyljodidverbindung mittels Silberoxyd; 7. *Mononitrobromstrychnin*, $C_{21}H_{20}(NO_2)BrN_2O_2$, hellgelbe Prismen, ll. in verd. A., erhalten durch Eintragen von salpetersaurem Monobromstrychnin in englischer Schwefelsäure; 8. *Amidobromstrychnin*, $C_{21}H_{20}Br(NH_2)N_2O_2$ (F. 180°, bräunliche Nadeln, wl. in Chlf. u. Ä.) erhalten durch Reduktion (Zinnfolie) aus der Nitroverbindung. — Die Nitro-, Methyljodid-, Amidoderivate geben mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium die bekannte Strychninreaktion nicht, α-Monobromstrychnin liefert hierbei eine schnell, verschwindende hellblaue, die Ammoniumhydroxydverbindung eine sehr unbeständige violette Färbung. (Ar. **228**. 313—25. 2/6. [10/2.] Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

H. Beckurts, *Zur Kenntnis des Brucins*. Das Brucin zeigt ein von dem Strychnin durchaus verschiedenes Verhalten, und gelang es Vf. und FR. HAUBNER nicht, das Monobrombrucin unter den von LAURENT angegebenen Bedingungen durch Einw. von Brom auf die alkoh. Lsg. von Brucinsulfat zu erhalten. Eine wss. Lsg. von Brucinhydrobromid (1 Mol.) liefert mit zwei Atomen Brom einen violetten, dann braun und zuletzt gelb werdenden Nd. von Brucintribromid, $C_{23}H_{26}N_2O_4Br_2$, oder bromwasserstoffsaurem Brucindibromid, $C_{23}H_{26}N_2O_4HBr.Br_2$. Für ersteren Körper spricht die alkal. Rk. der weingeistigen Lsg., für letzteren die Bild. eines Dibrombrucins beim Kochen der Verbindung mit W. neben bromwasserstoffsaurem Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4HBr + 3H_2O$. Das aus letzterem durch Ammoniak ausgeschiedene *Brucin*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, schm. bei 178°. Aus dem Filtrate des durch Brom (s. o.) erhaltenen Nd. wurde durch Ammoniak unverändertes Brucin ausgefällt, während bei Anwendung größerer Mengen Brom nur der gelbe Körper erhalten wird. Die Ursache der roten Färbung beim Lösen von Brucin in Chlorwasser ist die Bildung von Dichlorbrucin, $C_{23}H_{24}Cl_2N_2O_4$ (amorphes, tief rot gefärbtes Pulver, unl. in Ä., Chlf., Bzl., ll. mit tiefroter Farbe in W.), dessen Lsg. durch Silbernitrat nicht gefällt, durch Zusatz von Chlorwasser entfärbt wird und nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors die rote Farbe wieder zeigt. Zur Trennung von Brucin und Strychnin behandelt man das Gemisch beider Alkaloide mit Chlorwasser, wobei Brucin als ll. Dichlorbrucin in Lsg. geht, während das Strychninsalz zurückbleibt und dann mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat die violette Färbung giebt. Letztere tritt bei Anwesenheit von Brucin nicht auf, sondern es zeigt sich bei Anwendung der Strychninreaktion auf das Gemisch beider nur die rote Färbung. (Ar. **228**. 326—30. 2/6. [10/2.] Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Heinrich Paschkis u. **Arthur Smita**, *Über das Lobelin. Vorläufige Mitteilung*. Aus dem alkalisch gemachten Extrakt von Lobelia inflata wurde das Lobelin mit Ä. ausgezogen und durch mehrfaches Lösen in HCl, Versetzen der Lsg. mit einem Überschuß von Alkali und Ausschütteln mit Ä gereinigt. Bei der Oxydation des

Lobelins mit Permanganat entstand *Benzoësäure*, wodurch bewiesen ist, daſs das Lobelin einen aromatischen Kern enthält. (MCh. **11**. 131—32. [17/4.*] Wien. Lab. von E. LUDWIG.) BODLÄNDER.

Oskar Köhler, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Myrrhe.* Die Myrrhe, das Gummiharz des in Arabien und Abessinien einheimischen Balsomodendron Ehrenbergianum Berg. oder Bals. Myrrha Nees wurde schon verschiedentlich untersucht, doch ist noch wenig über die Zus. derselben bekannt. Vf. untersuchte eine aus Sumali stammende Myrrhe, welche zur Trennung in die Bestandteile der Dest. mit Wasserdämpfen unterworfen wurde, wobei das *ätherische Öl* (s. u.) in das Destillat überging. Der vom W. befreite Rückstand wurde mittels absol. A. in einen löslichen (*Harz*, 33—35%, braune Lsg.) und einen unlöslichen Teil (*Gummi* von der Formel des Kohlenhydrates, $C_6H_{10}O_5$, hellgelbes, bis weiſses Pulver, l. in W., unl. in A., Menge 57—59%) getrennt. Der lösliche Teil besteht gröſstenteils aus einem *indifferenten Weichharz*, $C_{32}H_{54}O_5$ (l. in A. und Ä.), welches drei vertretbare Hydroxylgruppen besitzt, ferner aus zwei zweibasischen *Harzsäuren*, $C_{15}H_{16}O_8$ und $C_{36}H_{52}O_9$. Das *ätherische Öl*, von welchem Vf. 7—8% (gegen 2,18% nach RUICKHOLDT) erhielt, entspricht in seinem Hauptbestandteil der Formel $C_{10}H_{14}O$. Hinsichtlich der einzelnen Bestandteile des Harzes ist eine Übereinstimmung bemerkbar, indem dieselben bei Verdoppelung der Formel der Harzsäure, $C_{15}H_{16}O_8$, sämtlich 26 Kohlenstoffatome besitzen, und demnach im wesentlichen ihre Unterschiede auf einen verschieden hohen Sauerstoffgehalt zurückgeführt werden können. Letzterer erklärt sich wahrscheinlich durch einen Oxydationsvorgang, der hauptsächlich an den äuſseren Teilen des rohen Harzes vor sich geht. (Ar. **228**. 291—313. 2/6. [26/3.] Jena. Lab. des Prof. Dr. REICHARDT.) WACHTER.

C. Pomeranz, *Über das Phenol des Sassafrasöls.* Das Phenol wurde mit verd. Kalilauge aus dem rohen Sassafrasöl ausgeschüttelt, durch H_2SO_4 aus der alk. Lsg. abgeschieden, getrocknet und durch Destillation gereinigt. Nach der Elementaranalyse und den übrigen Eigenschaften ergab sich die Identität desselben mit *Eugenol*, die auch noch durch seine Überführung in Benzoyleugenol bestätigt wurde. (MCh. **11**. 101—3. [17/4.*]. Wien. Lab. von LIEBEN.) BODLÄNDER.

D. S. Kemp, *Notizen über neuere Untersuchungen des Betelblätteröles.* Piper Betle L. (Chavica Betle Miq.) ist eine in Indien und auf der malayischen Halbinsel häufige Kriechpflanze, deren Blätter als nervenbelebendes, anregendes Aromaticum (pàn supari) bekannt ist. Vf. hatte bereits 1885 aus Betelblättern ein Öl (D. 1,039) gewonnen, welches von PREBBLE näher untersucht wurde. Dieser fand das schwach gelbliche Öl (D. 1,046) wenig linksdrehend (— 1,04) und den K. desselben bei 100°. In neuerer Zeit hat Vf. wieder frische Betelblätter destilliert und dabei ein blaſsgrünes Öl (D^{28}. 0,9404) erhalten. Blätter aus der trockenen Jahreszeit enthalten nur geringe Mengen von Öl von geringer D., während in den der heiſsen Monaten die Blätter einen hohen Gehalt an Öl von groſser D. enthalten. EYKMAN isolierte aus dem Öl einen phenolartigen Körper, das Chavicol (**88**. 1390) und KW-stoffe. (vgl. auch E. SCHMIDT **88**. 1390). BERTRAM und GILDEMEISTER (**89**. II. 787) haben Blätter aus Siam untersucht. Aus allen diesen Unterss. ergiebt es sich, daſs als Hauptbestandteile des Betelöles Terpene, K. 173—176°, Chavicol, sd. bei 237°, Betelphenol, sd. bei 254—255°, Sesquiterpen, K. 260°, anzusehen sind. EYKMAN's Öl, aus grünen Blättern, scheint alle vier Körper zu enthalten, das von der Firma SCHIMMEL aus getrocknetem Material bereitete enthält jedoch nur die beiden letzten, die eigentlichen Hauptbestandteile. — Mac Ewan bemerkt zu den Ausführungen des Vf.'s, daſs die frischen Betelblätter in Java verbreitete Verwendung gegen Halsaffektionen finden, und die getrockneten nicht die therapeutische Wirkung der frischen besitzen. (PTr. 1890. 742; Rep. d. Pharm. **1**. 166—67. 11/6.) PROSKAUER.

Hugo Andres, *Die chemische Untersuchung des russischen Pfefferminzöles.* Das untersuchte grünlich-gelbe Öl stammte aus frischem Kraut; D^{15}. 0,915, $\alpha_D = -17{,}13$. Die wichtigsten Fraktionen des Öles waren die bei 160—165, bei 173—175, bei 203 bis 206 und bei 206—209° destillierenden. Der KW-stoff. der den gröfsten Drehungswinkel zeigenden Fraktion 173—175° enthielt ein Terpen $C_{10}H_{16}$, dessen D^0_4. 0,8667 und D^{20}_4. 0,8571 betrug; die spezifische Drehung im 100 mm Rohr bei 20° war $\alpha_D = -41{,}19$. Das Tetrabromid dieses Terpens schm. bei 102°, $\alpha_D = -18{,}71$, das inaktive Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}.2HCl$, schm. bei 50°, das Nitrosylchlorid, $C_{10}H_{16}NO.Cl$, bei 103° und hatte eine spezifische Drehung von — 205,28. Diese Derivate, sowie die Eigenschaften des linksdrehenden Nitrosoterpens vom F. 72° beweisen die Identität des Terpens aus dem Pfefferminzöl mit den Terpenen, welche Wallach als „Limonen" zusammenfafst. Die Fraktion 160—165° bestand aus einer Mischung von Menthen, $C_{10}H_{18}$, und Terpen. Die Ggw. des ersteren wurde durch die Darst. des Dibrommenthen, $C_{10}H_{18}Br_2$, und des Chlormenthyls, $C_{10}H_{19}Cl$ (K_{100}. 130—140°, D^{20}. 0,9381) bewiesen. — Aus den Analysen der Fraktionen 203—206° und 206—209° liefs sich kein bestimmter Schlufs ziehen; auf Grund von Literaturangaben konnte jedoch darin das Vorkommen von Menthon, $C_{10}H_{18}O$, vorausgesetzt werden, was sich auch bestätigte. Zur Trennung des in diesen Fraktionen vorhandenen Menthols und Menthons wurde Hydroxylamin angewandt, mit dem sich nur das letztere verbindet. Das Menthoxim wurde mit verd. HCl zersetzt und so das Menthon als Öl, K. 206—208°, D^{20}_{20}. 0,8998, $\alpha_D = +8{,}04$ erhalten. Das russische Pfefferminzöl enthält demnach zwei KW-stoffe., $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ und Sauerstoffverbindungen: Menthol, $C_{10}H_{20}O$, und Menthon, $C_{10}H_{18}O$. (Diss. Moskau 1890; PRu. **29**. 341—43.) Proskauer.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Friedrich Reinitzer, *Die wahre Natur des Gummifermentes.* Vor ungefähr 5 Jahren (**85**. 825) hat Jul. Wiesner zu beweisen versucht, dafs in den Gummi- und Schleimarten und in jenen pflanzlichen Geweben, welche sich in einer Gummi- und Schleimumwandlung befinden, ein Ferment vorkommt, welches die Eigenschaft haben soll, Cellulose in Gummi oder Schleim zu verwandeln, aus Stärke Dextrin zu bilden, das milchig ausgeschiedene Guajakharz zu bläuen u. beim Kochen mit Orcin und Salzsäure die von Cyrill Reichl aufgefundene, von ihm dem betreffenden Kohlehydrate selbst zugeschriebene Rk. zu geben, die im vorliegenden Falle im wesentlichen auf die Bildung eines sich unl. abscheidenden, in A. l. Farbstoffes hinausläuft. Wiesner nannte dieses Ferment Gummiferment und glaubte, dafs dasselbe im Pflanzenreiche eine weite Verbreitung habe und in den Pflanzen aus Cellulose nicht nur die meisten Gummiarten des Handels erzeuge, sondern auch das im Holze vorkommende Holz- und Wundgummi, das beim Gummifluſs vieler Bäume austretende Gummi, ja sogar auch den Pflanzenschleim mancher Samenschalen.

Vf. weist zunächst darauf hin, dafs hiernach ein und dasselbe Ferment in verschiedenen Pflanzen chemisch ganz verschiedene Gummi- und Schleimarten erzeugen soll, was auffallend ist u. dem Gummiferment doch eine zu grofse Leistungsfähigkeit zutrauen heifst. Die Art und Weise, wie Wiesner seine Angaben zu erhärten sucht, ist nicht vertrauenerweckend. Es gelang ihm nicht, die aus Geweben abgeschiedene Cellulose durch das Gummiferment in Gummi zu verwandeln. Ähnlich unklar ist es um die Wirkung bestellt, welche das Ferment auf Stärkekleister ausüben soll. Wiesner sagt ausdrücklich, dafs dabei keine Spur eines Fehling'sche Fl. reduzierenden Körpers entstehen soll, was nach des Vf.'s Verss. nicht wahr ist. Auch die dritte von Wiesner seinem Gummiferment zugeschriebene Eigenschaft, die

REICHL'sche Probe mit Orcin u. Salzsäure hält einer strengeren Prüfung nicht Stand. Die Rk. wird vielmehr durch das Kohlehydrat selbst hervorgebracht und kommt in der Weise zu stande, daſs durch die Salzsäure aus dem Kohlehydrat Furfurol gebildet wird, welches mit dem Orcin den Farbstoff liefert. WIESNER hat für seine Annahme, daſs das Ferment die Ursache der Orcinreaktion sei, nur Wahrscheinlichkeitsgründe angeführt. Er behauptet nämlich, daſs die Diastase des Gerstenmalzes und das tierische Pepsin mit Orcin und HCl ganz ähnliche Erscheinungen geben wie das arabische Gummi, woraus er ohne weiteres schlieſst, daſs die Rk. von dem Fermente selbst herrühre. Vf. weist indessen nach, daſs von Kohlehydraten völlig freies Pepsin mit Orcin und HCl keinen gefärbten Nd. giebt, und daſs Diastase, durch Fällen mit A. gereinigt, nur sehr geringe Mengen von demselben giebt u. sich nach Entfernung jeder Spur Dextrin wahrscheinlich wie Pepsin verhält. Die Erkenntnis, daſs die REICHL'sche Probe durch das Kohlehydrat hervorgerufen wird, ist aber von weiteren wichtigen Folgen begleitet. WIESNER hat sich nämlich in einer groſsen Zahl von Fällen behufs Nachweisung des Fermentes auf die Orcinreaktion beschränkt, und es ist somit die scheinbar weite Verbreitung des Fermentes im Pflanzenreiche nur eine Folge der weiten Verbreitung der Kohlehydrate.

Durch die voraufgegangenen Erörterungen ist gezeigt worden, daſs die Verbreitung und die Art der chemischen Wirkung des Gummifermentes noch nicht mit Sicherheit bekannt ist, und Vf. stellte sich daher die Aufgabe, dieselbe näher zu untersuchen. Vor allem wurde zu ermitteln versucht, wie das Ferment auf Stärkekleister wirkt. Als Ergebnis dieser Unters. stellte sich heraus: das von WIESNER in den Gummiarten aufgefundene Gummiferment ist nicht der Urheber der eigentlichen Gummibildung. Ebensowenig hat es mit der Bildung der Pflanzenschleime etwas zu thun. Es vermag Cellulose nicht in Gummi oder Schleim zu verwandeln, bildet dagegen aus Stärkekleister eine reduzierende Zuckerart und wahrscheinlich gleichzeitig ein Dextrin. Die kleine Menge von Zucker, welche fast immer im arabischen Gummi nachgewiesen werden kann, dürfte wahrscheinlich ein Erzeugnis seiner Thätigkeit sein. Das Gummiferment ist bis jetzt mit Sicherheit nur in Akaziengummi, Kirschgummi, einigen seltneren Gummiarten und im Wundrindengummi der Steinobstarten nachgewiesen und dürfte sich wohl auch in allen anderen Geweben, welche fermenthaltige Gummiarten liefern, vorfinden. Dagegen ist sein Vorkommen in schleimgebenden Geweben und im Holze zweifelhaft und unwahrscheinlich. Die Tragantharten schienen es, wenn überhaupt, nur manchmal zu enthalten. In den Pflanzenschleimen ist es nicht vorhanden. Es scheint, daſs die dunkleren Sorten des Akaziengummis meist reicher an dem Fermente sind als die lichten. (Z. **14**. 452—70. 28/5. [1/4.] Prag, deutsche techn. Hochschule.) SACHSSE.

A. Béchamp, *Gärung der Schleimsäure.* Zur Verwendung kamen 120 g Schleimsäure, 150 g Kreide, 30 g frisches Syntonin, 1000 ccm W. Die Operation dauerte 9 Monate. Während dieser ganzen Zeit entwickelte sich nur CO_2 ohne H. Aus den Gärungsprodukten lieſs sich soviel A. gewinnen, um denselben durch Entzündung nachzuweisen, ferner lieſsen sich aus der entstandenen Essigsäure 56 g Natriumacetat gewinnen und endlich 2—3 g Butyrat. Unter denselben Bedingungen entwickelte Milchzucker während dreier Monate CO_2 u. H, und zwar in vier Verss. in folgenden Verhältnissen:

CO_2	65	69	67	64
H	35	31	33	36

Die Reaktionsprodukte waren: A. 25 ccm, Buttersäure 22 g, Essigsäure 20,5 g. Da die Schleimsäure, $C_{12}H_{10}O_{16}$, durch Oxydation aus dem Milchzucker, $C_{12}H_{11}O_{11}$, gewonnen wird, so läſst sich vielleicht behaupten, daſs der molekulare Sauerstoff der

Schleimsäure den Kohlenstoff verbrannt hat, welcher aus dem Milchzucker die Buttersäure liefert. (BPar. [3.] **3**. 770. [8/5.*].) SACHSSE.

Michele Giunti, *Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf die Essiggärung.* Im Anschlusse an eine frühere Arbeit: „Über die Einw. des Lichtes auf die Alkoholgärung" (RAL. 3. Juni 1883) hat Vf. vorliegende Unterss. angestellt. Er gebrauchte zu denselben einen ziemlich komplizierten App.

Als Versuchsflüssigkeit diente ein Weifswein von folgender Zus.:

Alkohol (in Volumprozenten)		11,50%
Ganzer Säuregehalt (als Weinsäure berechnet)	g	6,75 im Liter
Flüchtige Säuren (als Essigsäure berechnet)	„	0,42 „
Saures weinsaures Kalium	„	1,87 „
Gerbsäure	„	0,25 „
Zucker	„	0,11 „
Getrockneter Rückstand	„	22,55 „.

Derselbe wurde so weit verdünnt, dafs der Alkoholgehalt nur 4,5% betrug, und ferner wurde so viel Essigsäure hinzugefügt, dafs 3,03 Gewichtsprozente davon vorhanden waren. Um die Fl. vollkommen zu sterilisieren, wurde sie 2 Stdn. lang an einem Rückflufskühler gekocht.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind: 1. Das direkte Sonnenlicht verhindert die Bild. von **Mycoderma aceti** und deswegen die Essiggärung. 2. Das zerstreute Licht trüber Tage genügt, um die Essiggärung zu verhüten, sofern die Oberfläche der Fl. nicht beschattet ist. 3. Ist dagegen bei dem zerstreuten Lichte trüber Tage die Oberfläche ein wenig beschattet, so entwickelt sich Mycoderma aceti an den wenig belichteten Stellen; vermehrt man die Lichtmenge, so hört die Gärung sofort wieder auf. 4. Eine lange Dauer der Belichtung genügt nicht, um die Fl., der Mycoderma aceti zugesetzt ist, zu sterilisieren. 5. Die Thatsache, dafs die Essiggärung in einem der Sonne ausgesetzten Weine sofort zum Stillstand kommt, deutet die Möglichkeit an, eine Methode zu finden, durch welche die Essigbild. im Weine verhütet wird. (Staz. **18**. 172—83. [24. Febr.] Chem.-agrar. Stat. Rom.) LE BLANC.

K. B. Lehmann, *Über die pilztötende Wirkung des frischen Harns des gesunden Menschen.* Der Harn beherbergt bei Infektionskrankheiten den Erreger derselben relativ selten, während letzterer in der Niere so häufig reichlich nachgewiesen werden kann. Versuche mit Cholera- und Milzbrandbacillen, mit welchen frisch gelassener Harn infiziert worden war, zeigten, dafs im Harn die Bakterien eine starke Abnahme an Zahl erlitten, bez. getötet wurden. Wurden Milzbrandbacillen in Lsg. von sauren Phosphaten verschiedener Konz. geimpft, so fand auch hier Abnahme der entwickelungsfähigen Keime statt. Neutralisierter Harn war ohne pilztötende Eigenschaft, nur in einem Versuche, bei dem 100 ccm Harn auf 50 ccm eingedampft u. dann neutralisiert wurden, zeigte sich sowohl dem Milzbrand, als dem Typhus u. der Cholera gegenüber ein schädigender Einfluſs. Es beweist dies, dafs aufser dem sauren Kaliumphosphat noch andere pilztötende Substanzen vorhanden sind — vielleicht spielen hier noch Salze, z. B. NaCl, eine Rolle. Um zu sehen, ob die absorbierte CO_2 und etwaige flüchtige organische Stoffe bei der antiseptischen Wirkung beteiligt seien, wurde der Harn sterilisiert; in diesem Zustande war derselbe meist nicht pilztötend. Es ergab sich bei diesem in Gemeinschaft mit E. RICHTER ausgeführten Versuche, dafs der sterilisierte Harn meist reicher an CO_2 war, als der frische, was auf die Bildung von NH_3 auf Kosten des Harnstoffes zurückgeführt werden kann. Infolge dieser NH_3-Bildung nimmt auch die Acidität des sterilisierten Harns stets ab und deshalb auch seine pilztötende Wirkung. Auch frisches Eiweifs tötete Typhus- und Milzbrandbacillen; der Dotter dagegen war ein guter Nährboden für Bakterien. (CBk. **7**. 457—60. 5/4. [7/3.] Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. Kabrhel, *Über die Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf pathogene Mikroorganismen.* Es wurden verschiedene Mikroorganismen der Wirk. wss. Pepsinlösung bei Zusatz von HCl, ferner wss. HCl-Lsg., und endlich wss. Pepsinlsg. bei Zusatz von Eiweifskörpern und HCl ausgesetzt, um die Frage der Möglichkeit einer Infektion vom Magen und Darm aus zu beantworten. Zum Vers. gelangten Typhus-, Cholerabacillen, Bac. Neapolitanus und Diphtheriae EMMERICH, Staphylok. pyog. aureus u. Streptok. articulorum. Salzsäure allein u. in Ggw. von Pepsin wirkte äufserst stark antibakteriell; bei einer Konz. von 0,012% war der gröfste Theil der Typhusbacillen bereits in kurzer Zeit vernichtet, noch empfindlicher erwiesen sich die Cholerabacillen. Bei Zusatz von Eiweifskörpern (von Fl., wie man sie nach Einw. der Verdauungsfl. auf Fibrin erhalten hat, von Blutserum) wird die antiseptische Wirksamkeit der HCl sehr herabgesetzt, denn Typhusbacillen, Diphtheriebacillen, Staphylok. können in diesem Falle der Einw. der Fll. bei einer ziemlich grofsen Konz. ausgesetzt werden, ohne dafs sie zu Grunde gehen. Da während der drei ersten Stunden der Verdauung HCl im Magen durch Eiweifskörper gebunden werden kann, so ist es wahrscheinlich, dafs auch die Typhusbacillen während dieser Zeit im Magen nicht getötet werden und lebend in den Darm gelangen können. Die Kommabacillen werden auch bei Ggw. von Eiweifskörpern getötet, widerstehen der Einw. saurer Eiweifsverbb. aber immerhin 15 Minuten lang. (AH. **10**. 382—96. Prag. Hyg. Inst. München.) PROSK.

A. Carl, *Über die Anwendung der Anilinfarbstoffe als Antiseptica.* STILLING hat im Methylviolett eine Substanz gefunden, welche Eiterbakterien tötet (vgl. MERCK, *Pyoktanin*, in Nr. 4). Vf. spricht dem Farbstoff einen die Heilung begünstigenden Einfluſs bei Schleimhauterkrankungen ab. (FM. **8**. 371—74. 15/5. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Robert Warrington, *Die chemische Wirkung einiger Mikroorganismen.* Die Verss. mit Milch ergaben folgende Einteilung der Bakterien: 1) Solche, welche Milch gerinnen machen, a) unter starker Milchsäuregärung und nur teilweisem Gerinnen (vollständig erst beim Kochen): Bac. intestini und des Brechdurchfalles; b) geringe Acidität, meist vollständiges Gerinnen bei niederer Temperatur: Mikrokokk. ureae und gelatinosus (WARRINGTON); c) keine Acidität, vollständiges Gerinnen: Bac. fluorescens liq. und Cholerabac. — 2) Solche, welche das Caseïn gallertartig abscheiden und es nachher wieder unter Bildung von Pepton lösen. Bei den unter a. erwähnten Bac. scheint die Milchsäure allein die Ursache des Gerinnens zu sein, in b. ist dieselbe jedoch zu gering, um alles Caseïn abzuscheiden, in c. tritt völliges Gerinnen ohne Säurebildung ein, wie beim Lab. Vf. zieht hieraus den Schluſs, dafs die Bakterien b und c Fermente erzeugen. Die wie Fermente wirkenden Organismen verflüssigen auch Gelatine, die reinen Milchsäureerzeuger (a) nicht. (CBk. **6**. Nr. 18 u. 19; VNa. **4**. 405—6.) PROSKAUER.

Adolph Heider, *Über das Verhalten der Askosporen von Aspergillus nidulans (Eidam) im Tierkörper.* Dieser Aspergillus gehört zu jenen Schimmelpilzen, deren Sporen, in die Blutbahn eingebracht, im Tierkörper keimen und dadurch pathogene Eigenschaften entfalten. Diese Fähigkeit wurde jedoch bisher bloſs für die Conidien nachgewiesen, während die Askosporen nach LINDT's Verss. keine pathogene Wirk. äufserten. Vf. wies nach, dafs auch die Askosporen, in die Blutbahn gebracht, zur Keimung gelangen können. (CBk. **7**. 553—56. Wien. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Rieck und Schade, *Über Desinfektion von Jauche.* Vf. stellten Desinfektionsversuche mit Stalljauche an, unter hauptsächlicher Berücksichtigung folgender Punkte: 1) Feststellung des Gehaltes verschiedener Jauchen an Mikroorganismen, 2) Züchtungsversuche mit pathogenen Bakterien in frischer, nicht sterilisierter Jauche, und 3) in sterilisierter Jauche, 4) Desinfektionsversuche selbst. Als Jauchen dienten die aus den Jauchebehältern verschiedener in und um Dresden gelegenen Milchwirtschaften

und Ökonomieen entnommenen Fll. Die Rk. derselben war durchgehends alkal., ihr Gehalt an Mikroorganismen ein sehr reicher. Konstant traten auf grofse, die Gelatine nicht verflüssigende Diplokokken, Bac. subtilis, verflüssigende kleine Kokken u. eine Anzahl gelber und weifser Hefen. Schimmelpilze traf Vf. nur hin und wieder an. In einer Jauche wurden Mikrokokken angetroffen, welche mit dem Staphylokokk. pyogenes aur. und alb. grofse Ähnlichkeit besafsen. In nicht sterilisierter Jauche waren Züchtungsversuche mit den Bakterien der Schweineseuche und des Rotlaufs schwierig und ohne bestimmtes Resultat, besser gelangen dieselben, sowie die Züchtung des Mikrok. ascoformans in sterilisierter Jauche. Vff. zogen als Desinfektionsmittel die LAPLACE'sche Schwefelcarbolsäure u. das Kupfervitriol in den Kreis ihrer Unterss. Um nicht sterilisierte Jauche zu desinfizieren, genügte eine 3%ige $CuSO_4$-Lsg. und eine Einwirkungsdauer von 24 Stdn., und von der LAPLACE'schen Lösung ein Gehalt von 2—3% Carbolsäure bei gleicher Dauer. In sterilisierter Jauche gezüchtete Rotlauf- und Schweineseuchebakterien wurden schon durch $^1/_4$% Gehalt der Jauche an $CuSO_4$ und durch mindestens 0,7% der LAPLACE'schen Mischung innerhalb 24 Stdn. vernichtet. Bei Mikrok. ascoformans war der Erfolg der gleiche. Die Desinfektion mit Kupfervitriol wird für die Praxis billiger sein, als mit Schwefelcarbolsäure. (ArTh. **16**. 297—308. Dresden. Klin. Lab. tierärztl. Hochsch.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. H. Lindley, *Die Nutzbarmachung des Flufswassers für Wasserversorgungen.* Die Aufgabe der Wasserläufe und Flüsse ist eine zweifache: Bewässerung und Entwässerung, welche letztere die Wasserläufe verunreinigt. Die qualitativ beste Nutzbarmachung für Wasserversorgungszwecke besteht darin, das Wasser aufzufangen, bevor es verunreinigenden Einflüssen ausgesetzt wurde. Qualitativ in erster Reihe kommt bei der Auswahl eines Wassers für Versorgungszwecke das reine Quellwasser in Betracht, sowohl natürlich austretendes, als künstlich erschlossenes. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dafs dieses quantitativ für grofse Städte selten genügend ist. Durch Auffangen der Wasserläufe im Gebirge können qualitativ u. quantitativ ausgezeichnete Versorgungen erreicht werden; geeignete Gebiete sollten für die Wasserversorgung der Städte u. Länder reserviert werden, u. wäre in dieser Richtung eine gesetzgeberische Thätigkeit erwünscht. Wo vorstehende Versorgungsarten ausgeschlossen sind, kann unbedenklich zu einem Flusse, dessen Reinheitsgrad seine Benutzung zu Wasserversorgungszwecken gestattet, gegriffen werden. Die Unerschöpflichkeit ist dabei eine auch sanitär so wertvolle Eigenschaft, dafs dadurch kleine Qualitätsdifferenzen aufgewogen werden. Die allgemeine, in die Häuser geleitete Wasserversorgung sollte in Qualität allen sanitären Anforderungen entsprechen, in ihrer Quantität dem vollen Hausverbrauche zu allen Zwecken genügen. Eine Trinkwasserleitung mit Brunnen in der Strafse u. eine Nutzwasserleitung, welche das W. in die Häuser einführt, ist eine gefährliche Einrichtung. Die getrennte Art der Versorgung der Häuser mit Trink- u. Nutzw. könnte nur da in Betracht kommen, wo das Quellw. nur zu Trinkzwecken ausreicht. Für die Strafsen- u. Gartenbegiefsung u. für öffentliche Spülzwecke kann eine Versorgung mit unfiltriertem Flufswasser eine wertvolle Entlastung der allgemeinen Versorgung im Sommer bilden.

Bei der Entnahme von W. aus Flüssen ist Auswahl u. Ausbildung der Entnahmestelle von erster Bedeutung; das Flufsw. bedarf in beinahe allen Fällen vor seiner Verwendung einer Reinigung; die Mittel dazu beruhen: a) auf der Ausnutzung natürlich vorhandener Verhältnisse durch die sog. natürliche Filtration, b) auf Anwendung künstlicher Mittel, Ablagerungsbassins u. Filter. Der Filtrationsvorgang ist ein Verstopfungsvorgang für das Filter; es mufs durch die Filtration die Aus-

scheidung der Schmutzstoffe sich einmal u. endgiltig, d. h. vollständig in der dünnen allerobersten Schicht des Filters vollziehen, u. müssen die ausgeschiedenen Stoffe periodisch entfernt werden. Die natürliche Filtration beruht auf der Voraussetzung, daſs dies auf der Fläche des Flusbettes erfolgt, daſs die trübenden Bestandteile auf der Oberfläche der Flussohle zurückgehalten u. von der Strömung des W. fortgeschwemmt werden. Die natürlichen Filter entsprechen aber der vorher angegebenen Grundbedingung der Reinigung nicht. Durch zweckmäſsige Kombination der Ablagerung mit der Filtration läſst sich jedoch in der Regel das Flusswasser für die Zwecke der städtischen Versorgung sehr gut reinigen. Vf. beschreibt im Folgenden eingehend die Konstruktionen der Ablagerungsbecken u. Filter u. kommt dabei zu folgenden Resultaten: Durch Vervollkommnung der Konstruktion u. der Wirk. der Ablagerungsbecken ist die Ablagerungsdauer thunlichst abzukürzen. Für die Filtration von W. in groſsem Maſsstabe ist das horizontale Sandfilter heute als das zweckmäſsigste u. bewährteste Mittel anzusehen. Eine gute Filtration muſs die drei Grundbedingungen erfüllen: Langsamkeit, Gleichmäſsigkeit, Regelmäſsigkeit; um dies zu erzielen, muſs der Filtrationsüberdruck in jedem Filter für sich regulierbar u. von äuſseren Einflüssen unabhängig sein. Das W. muſs von seiner Entnahmestelle bis zu seinem Verbrauche thunlichst vor allen verunreinigenden u. schädlichen Einwirkk. geschützt werden, u. geschieht dies am sichersten durch Überwölbung der Ablagerungs- u. Filterbecken. Auſser der zweckmäſsigen Anlage ist die richtige Handhabung für die Erzielung einer guten Filtration unbedingt nötig; der Bildung der feinen filtrierenden Schicht auf der Oberfläche, der Reinigung u. der jedesmaligen Entleerung u. Durchlüftung des Filters ist besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Eine gute Ablagerung u. Filtration ist im Stande, Flusw. von suspendierten Substanzen vollständig zu befreien, die gel. organ. Substanzen in groſsem Maſse zu zerstören u. die enthaltenen Mikroorganismen auf eine auſserordentlich geringe Anzahl zu reduzieren, eine Anzahl, die manchmal jener im Quellwasser gleichkommt. Mit diesen Mitteln ist es möglich, aus einem im übrigen für die Versorgung einer Stadt geeigneten Wasserlaufe oder Flusse für solche Städte, welche nicht in der Lage sind, durch Quellwasser ihre Versorgung zu bewirken, ein durchaus gesundes und reichliches Wasser zu sichern. Der Besitz dieser Mittel ermöglicht überhaupt die Nutzbarmachung der Wasserläufe für genannten Zweck, u. sie bilden für solche Versorgungen wertvolle Bezugsquellen. (DVG. **22**. 191—224. Frankfurt a./M.) PROSKAUER.

H. Rietschel, *Über die Bestimmung und die Grenzen des Luftwechsels in geschlossenen, von Menschen benutzten Räumen.* Zur Bestimmung des Luftwechsels in einem geschlossenen, von Menschen benutzten Raume durch Ermittelung des CO_2-Gehaltes dienen für den letzteren Grenzwerte, über die hinaus sich dieser Gehalt an CO_2 nicht bewegen darf. Der stündliche Luftwechsel für eine Person oder Flamme ergiebt sich nach der von PETTENKOFER'schen Forderung für den Beharrungszustand zu $L = \frac{K}{0{,}0006}$, worin L der stündl. Luftwechsel, K die stündl. CO_2-Produktion der CO_2-Quelle in cbm bedeutet ($0{,}06\,^0/_{00}$ ist die zulässige CO_2-Menge im Raume). Kommt nicht der Beharrungszustand in Frage, sondern kann angenommen werden, daſs vor Benutzung des Raumes der CO_2-Gehalt in demselben ein geringerer ist, so kann zur Bestimm. von L, bezw. bei gegebenem L zur Bestimm. des CO_2-Gehaltes die umständlichere Formel von HAGENBACH Anwendung finden: $\frac{L}{J}(t_2 - t_1) = \log \text{nat.} \frac{p_1 - a - \frac{K}{L}}{p_2 - a - \frac{K}{L}}$, in welcher J den Inhalt des Raumes für eine Person in cbm, t_1 die Anfangs-, t_2 die Endzeit in Stunden, p_1 und p_2 die CO_2-Menge zur Zeit t_1, bezw. t_2 in cbm des Raumes u. a die CO_2-Menge in 1 cbm der eingeführten Luft bedeutet. Die ange-

führten Ausdrücke haben nur Giltigkeit bei der Annahme, daſs die eingeführte Luft sich sofort gleichmäſsig mit der Zimmerluft mischt, bezw. der CO_2-Gehalt an allen Stellen des Raumes der gleiche ist. Die Bestimmung des Luftwechsels nach Maſsgabe des nicht zu überschreitenden CO_2-Gehaltes wird nur für Räume in Anwendung kommen, in denen sich eine groſse Anzahl von Menschen aufhält. — Die zweite Methode — Best. des L nach Maſsgabe der Wärmeabgabe durch Menschen u. durch die Beleuchtung — rechnet nach der Formel $L = \frac{W\,(t + \alpha t_0)}{0{,}306\,(t - t_0)}$, worin W die stündlich an die Luft abgegebene Wärmemenge, t die Zimmertemperatur, t_0 die Temperatur der einströmenden Luft, α den Ausdehnungskoeffizienten der Luft = 0,003665 bedeutet. Nimmt man innerhalb der in Frage kommenden Grenzen die Wärmeabgabe eines Menschen proportional der Temperaturdifferenz zwischen Blut- u. Lufttemperatur an, so hat man zu setzen für einen Erwachsenen $W = 6\,(37 - t)$, ein Kind $W = 3\,(37 - t)$, eine Normalgasflamme W = 900. Soll z. B. die Temperatur des zu lüftenden Raumes t nicht über 21° C. ansteigen, die Temperatur der eintretenden Luft nicht unter 16° betragen, so stellt sich für den Beharrungszustand L. in Luft von 16° ausgedrückt, für einen Erwachsenen zu 66 cbm, für eine Normalgasflamme zu 622 cbm. Vf. bespricht nun die Frage, ob u. wie die Technik den Forderungen der Hygiene an einen regen Luftwechsel entsprechen kann, und die Anlage von Einführungs- u. Abführungsvorrichtungen für die frische, bezw. verbrauchte Luft. Derselbe giebt eine Tabelle an, aus der für den Beharrungszustand bei gegebenem Rauminhalte für die Person die dem Maximum von L. entsprechende Menge der stündlich einzuführenden Luftmenge und der dieser für die verschiedenen Geschlechter und Lebensalter entsprechenden, einzuhaltenden Grenze des CO_2-Gehaltes hervorgeht. Die Tabelle zeigt, daſs die von PETTENKOFER'sche Grenze von 1‰ bei dicht besetzten u. nicht sehr hohen Räumen (Schulzimmern) fast stets überschritten werden muſs, u. daſs somit Forderung u. Erfüllung nicht in Einklang zu bringen sind. (DVG. **22**. 225—37. Berlin.) PROSKAUER.

E. Roth, *Über Verbreitung des Typhus durch Milch.* Die Milch ist ein günstiges Nährmedium für pathogene Krankheitskeime. Vf. zählt eine Reihe von Typhusepidemien auf, darunter eine von ihm in Belgard beobachtete, welche durch Milch verursacht worden war. Vf. fordert daher eine Kontrolle der Milch nach dieser Richtung hin; dieselbe muſs vom Staate ausgehen u. eine doppelte sein: eine veterinärpolizeiliche und eine medizinal-polizeiliche. Das Milchvieh muſs gesund, besonders frei von Perlsucht sein u. gut ernährt werden. Die Milchwirtschaft muſs auf Reinlichkeit des Betriebes und auf die Lagerung der Verkaufsmilch in besonders kühl und luftig gehaltenen Räumen kontrolliert werden. (DVG. **20**. 238—45. Belgard.) PROSK.

W. Storch, *Untersuchungen über Butterfehler und Säuerung des Rahms.* In allen Proben von öliger Butter befand sich ein Gärungserreger in groſser Anzahl vor, während Butter von nichtöliger Beschaffenheit dieselben nur vereinzelt enthielt. Es ist dem Vf. jedoch nicht gelungen, eine ölige Butter aus einem mit einer Reinkultur der Mikroben versetzten Rahme zu erzeugen. — Der salzige Geschmack der Butter wird nach Vf. ebenfalls durch eine Bakterienart hervorgebracht, eine Beobachtung, welche sich mit gleichen von JENSEN und FJORD angestellten deckt. Daher wird man stets an eine Pasteurisierung des Rahmes gehen müssen, um solche Butterfehler zu vermeiden. In Verb. mit der Pasteurisierungsfrage tritt aber zugleich die Aufgabe heran, einen fehlerfreien und zuverlässigen Säureerwecker herzustellen, und die darauf bezüglichen Unterss. haben dargethan, daſs eine gewisse Art von Bakterien notwendig bei einer richtigen Ansäuerung des Rahmes sind. Vf. isolierte aus einem gesäuerten u. vollständig butterreifen Rahm sieben verschiedene Säuerungsbakterien, unter welchen zwei der Milch bei der Säuerung einen sehr hervortretenden aroma-

tischen Geruch mitteilten. Wurde ein pasteurisierter Rahm mit Reinkulturen dieser beiden Mikroben infiziert, so wurde der Rahm normal und besafs einen reinen, mild säuerlichen Geschmack nebst vollem, reinem Aroma. Vf. glaubt, dafs Bakterien in Reinkultur in der Praxis zur Säuerung des Rahmes angewandt werden können, und dafs auch auf diesem Wege die Frage einer richtigen Säuerung des Rahms gelöst werden kann. (Ugeseskr. for Landmaend 1890. 28/3. [3/3.*] Vortrag; MZ. **19**. 304—6. 16/4.) PROSKAUER.

C. Bischoff, *Die Überwachung des Verkehrs mit Butter und Margarine in Berlin. Die Grenzen der Durchführbarkeit des Margarinegesetzes und deren Gründe.* Die sämtlichen Unterss., welche Vf. mit Berliner Marktware angestellt hat, u. die sich auf ca. 2000 Analysen beziffern, haben ergeben, dafs die von HEHNER gewählten Grenzzahlen zu eng bemessen waren, u. kann man 90% nicht flüchtiger, bezw. unlöslicher Fettsäuren als das Maxim. dessen, was bei einer Butter vorkommt, festhalten. Wird die Butter ranzig, so kann der Gehalt an unl. Fettsäuren sich sogar bis auf 91% steigern. Zu der besonderen Frage der Erkennbarkeit, ob eine Mischbutter vorliege, u. in welchem Verhältnisse, stellt sich nach dem gegenwärtigen Standpunkte u. in Rücksicht auf die mannigfaltigsten Erfahrungen die Wissenschaft wie folgt: Die für die Beantwortung der Frage z. Z. brauchbarste Methode ist diejenige von REICHERT-MEISSL, sei es nun, dafs man die von SENDTNER u. RAUMER (**89**. I. 237 u. 238) oder die von WOLLNY angegebenen Vorsichtsmafsregeln bei der Befolgung der betreffenden Methode anwendet. Einen besonderen Vorzug oder eine erhöhte Sicherheit bietet die WOLLNY'sche Methode gegenüber der präzisierten REICHERT-MEISSL'schen nicht. Nach beiden Verfahren erhält man für reines Butterfett kritische Zahlen, welche von 20—33 schwanken. Die unter der Zahl 24 belegenen Resultate treten bei frischer Butter nur ganz ausnahmsweise auf u. unter Verhältnissen, welche man sowohl als abnorme, zur Zeit unaufgeklärte betrachten darf. Bei stark ranziger Butter können ausnahmsweise auch unter normalen Verhältnissen Zahlen, welche unter 24 u. selbst bis auf 21 heruntergehen, auftreten. Butter, welche stark ranzig war u. durch Auswaschen von flüchtigen Fettsäuren befreit wurde, ergiebt noch niedrigere Zahlen als die genannten. Treten in gröfseren Massen von Butter Säurezahlen unter 23 auf, so ist solche Ware als der Mischung mindestens in hohem Grade als verdächtig zu bezeichnen; geht die Säurezahl unter 20 herunter, so ist die Ware eine Mischbutter. Die Grenze des Zusatzes von Margarine oder eines anderweitigen Fettes zur Butter ist zur Zeit kaum mit annähernder Sicherheit zu bestimmen, wenn man nicht das Ausgangsmaterial kennt, mit welchem das Gemisch erzeugt wurde. In extremen Fällen könnten selbst 30—40% Margarine in einer Mischbutter enthalten sein, ohne dafs man einen solchen Zusatz mit Sicherheit erkennen könnte. Im Durchschnitt wird sich jedoch ein Zusatz von 15—25% Margarine oder anderweitiger fremder Fette zur Butter verraten.

Ob eine Probe von Margarine den Anforderungen des Margarinegesetzes entspricht, beantwortet Vf. wie folgt: Da in reinem Butterfett die Säurezahl von 20—33 schwanken kann, so würden 4% Butterfett die Zahl 0,8—1,32 ccm nach REICHERT-MEISSL bedingen. Es differieren diese beiden Werte um 0,52 ccm, welche Zahl allein etwa 2—3% Butterfett entsprechen würde. Bei Unterss. von Margarine des Handels hat Vf. 0,4—1,5 erhalten. Es ist mithin z. Z. die Unters. von Margarine im Sinne des § 2 des Margarinegesetzes nicht mit gröfserer Genauigkeit als innerhalb von Fehlergrenzen von 2—3% Butterfett möglich; liegt jedoch die gefundene kritische Zahl einer Margarine unter 1,32, so ist die Ware jedenfalls als den gesetzlichen Bestimmungen entsprechend zu erklären. (DVG. **20**. 262—86. Berlin.) PROSKAUER.

P. Vieth, *Die Zusammensetzung der Butter.* Es ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten als wünschenswert hingestellt worden, in gröfserer Zahl Proben von

Butter auf ihren Wassergehalt zu untersuchen, um auf Grund dieser Prüfungen zu festen Anhaltspunkten über denselben zu gelangen. Vf. teilt eine grofse Anzahl von Butteranalysen mit, welche einen Beitrag zur Lsg. dieser Frage bieten. Die untersuchten Proben entstammen dem Londoner Handel. Die 198 analysierten Proben ergaben im Durchschnitt:

Buttersorte	Anzahl der Proben	Fett	NaCl	Wasser	Sonstige Bestandteile	Wasser zu sonst. Bestandteilen = 100
Schleswig-Holsteinsche	28	85,47	1,35	11,99	1,19	10
Dänische	12	83,40	1,86	13,55	1,39	10
Schwedische . . .	25	82,89	2,03	13,75	1,33	10
Französische gesalzen	5	84,34	2,01	12,05	1,60	13
Französische ungesalzen	78	84,82	0,09	13,73	1,36	10
Englische (ungesalz., schwach u. stärk. gesalz.)	50	86,93	0,83	11,64	0,60	5

Der Wassergehalt schwankte für sämtliche Proben zwischen 8,03 und 17,25%, und in der Mehrzahl zwischen 11 u. 15%. Die Schleswig-Holsteinsche Butter zeigte den niedrigsten Wassergehalt und stieg nie über 15%. Französische, selbst ungesalzene Butter, enthielt einen in engen Grenzen sich bewegenden Wassergehalt von 11,63—14,92%. Von grofsem Interesse ist das Verhältnis zwischen W. u. „sonstigen Bestandteilen", worunter die aus der Milch stammenden und in die Butter übergegangenen nicht flüchtigen Bestandteile mit Ausschluſs des Fettes zusammengefaſst sind, da dieses Verhältnis Rückschlüsse auf die Bereitungsweise der Butter liefert. Im Milchserum kommen auf 100 Tle. W. ca. 10 Tle. Trockensubstanz. Etwa das gleiche Verhältnis muſs auch in fettfrei gedachter Buttermilch existieren. Bei der Verbutterung süſser oder leicht gesäuerten Materials wird man also das erwähnte Verhältnis 100 : 10 zwischen W. und sonstigen Bestandteilen in der Butter erwarten dürfen. War dagegen das Butterungsmaterial stark sauer, so ist, infolge der Koagulation des Caseïns in gröſseren Teilchen, auch anzunehmen, daſs in der Butter mehr feste Bestandteile aus der Buttermilch zurückgehalten werden, als der Menge des zurückbleibenden W. entspricht. Wird Butter gewaschen, so wird auch das obige Verhältnis ein weiteres.

Schlieſslich stellt Vf. auf Grund seiner Betrachtungen u. seiner Analysen, welche in der Arbeit mitgeteilt werden, die Forderung auf, daſs Handelsbutter nicht mehr als 15% W. und 2% sonstiger Bestandteile (ausschlieſslich NaCl), u. nicht weniger als 80% Fett enthalten soll. (MZ. **19**. 381—84. London.) PROSKAUER.

J. P. Jungers, *Melk- und Milchsterilisierapparat.* Der Apparat gestattet es, die den Eutern pneumatisch entzogene Milch sofort darin zu sterilisieren. Die Erzeugung des Vakuums als auch das Sterilisieren geschieht durch Wasserdampf. (MZ. **19**. 495—96. 28/5. Mühlhausen.) PROSKAUER.

Kirchner, *Über Milchbildung.* Durch das Melken wird die Absonderung begünstigt; die Analyse von 18 Proben ergab, daſs eine Zunahme des Fettgehaltes in der letzten Portion, dagegen eine Abnahme für die Menge der übrigen Stoffe stattfindet. In bezug auf das Melken, bezw. den Reiz, welchen dasselbe auf die Drüsenorgane auszuüben scheint, läſst sich ein Einfluſs auf die Zus. der gebildeten Milch nicht zuschreiben. Die Milchbildung erfolgt aber um so energischer, je häufiger gemolken wird; diese Steigerung findet aber nur bis zu einem gewissen Punkte statt, da bei Pausen von 50 Minuten und weniger die Milchbildung in sehr erheblichem Maſse zurückgeht. (Molk.-Ztg. 1889. Nr. 49; VNa. **4**. 400—1.) PROSKAUER.

Schmidt, *Verschiedenheit des Fettgehaltes der Milch einzelner Kühe.* Vf. untersuchte die Milch einer Holländer (a), einer Oldenburger (b) Kuh u. zweier Simmenthaler Milchkühe (c und d). Es enthielt:

	a	b	c	d
Wasser	87,83	87,86	87,89	86,77
Fett	3,80	2,80	4,99	3,54
Eiweifsstoffe . .	2,97	3,33	4,23	3,57
Asche	0,61	0,64	0,78	0,70
D.	1,0300	1,0343	1,0352	1,0347.

(Molk.-Ztg. 1889. Nr. 40; VNa. **4**. 413.) PROSKAUER.

Milch in Pulverform. Das in Gossau (Schweiz) hergestellte Milchpulver wird in Blechbüchsen von 125 g Nettogewicht in den Handel gebracht; der Inhalt einer Büchse entspricht je 1 l Milch. Die Unters. ergab folgende Zahlen:

	Pure compressed Cream Milk (ganze Milch)	Pur compressed Milk extrakt (abgerahmte Milch)
Wasser	3,92 %	4,17 %
Milchfett	26,04 „	1,65 „
Eiweifs	24,38 „	35,56 „
Milchzucker	38,51 „	52,37 „
Salze	7,24 „	7,51 „

(Milchindust. 1889. 90; VNa. **4**. 419.) PROSKAUER.

Nocard u. **Moulé**, *Über Fleisch mit ranzigem Geruch.* Vff. schliefsen aus ihren Beobachtungen und Verss., dafs das nach ranziger Butter riechende Fleisch von kranken Tieren herrührt, welche meist an Rauschbrand oder malignem Oedem gelitten haben. Durch die Bacillen dieser Krankheiten scheint in den Geweben der Boden für ein Ferment vorbereitet zu werden, durch dessen Thätigkeit der ranzige Geruch entsteht. (Réc. méd. vètérin. 1889. Nr. 4; Arch. anim. Nahrungsm. **4**. 119; VNa. **4**. 399—400.) PROSKAUER.

A. Andouard, *Fälschung von Pfeffer mit Galgant.* Vf. fand unter 50 gemahlenen Pfefferproben, welche er untersuchte. nur zwei unverfälscht; die übrigen stellten Gemische vor von 30—78 % Weizenmehl, Olivenkernen, Nufsschalen, Schalen von bitteren Mandeln, Jamaika-Piment, Gewürznelken, unbestimmbaren Pflanzenstoffen u. Galgant. In einer der Proben befand sich Galgant neben Nufsschalen und Nelken. Der Nachweis von Galgant läfst sich sehr leicht führen. Die Stärkekörner desselben sind sehr lang, birnförmig gestaltet, manches Mal auch besitzen sie die Form einer Keule oder Flasche. Die Körnung liegt bald auf dem breiten Teile des Stärkekörnchens, bald an der Spitze der Keule. (JPCh. [5.] **21**. 585—86. 1/6.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Dölter, *Versuche über die Löslichkeit der Minerale.* Durch mehrwöchentliches Erhitzen von Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Antimonit, Arsenkies, Bournonit, Kupferkies, Zinnstein, Rutil, Eisenglanz, Heulandit, Anorthit, Natrolith, Chabasit mit W. in zugeschmolzenen Röhren auf 80° wurden die Mineralien gelöst und die Lsg. enthält die Bestandteile der Mineralien in demselben Verhältnis wie diese selbst. Die Lsg. der Oxyde und Sulfide ist alkalisch, nur die des Pyrits ist sauer. Na_2S und H_2S erhöhen, dem W. beigemengt, die Löslichkeit der Sulfide u. bewirken Zers. der Sulfosalze. NaFl erhöht die Löslichkeit von Rutil, Zinnstein und Eisenglanz; CO_2 vermehrt die Löslichkeit von Oxyden und Silikaten, bewirkt aber Zers. Infolge von Temperaturschwankungen in den Röhren bildeten sich Krystalle der gelösten

Substanzen; namentlich Bournonit, Rutil und Zinnstein wurden auf diesem Wege krystallisiert erhalten. Gold löste sich in W., welches 5% Natriumcarbonat oder Silikat enthielt bei 200° in ziemlich beträchtlicher Menge. (MCh. **11**. 149—51. [24/4.*] Graz.) BODLÄNDER.

G. Wulff, *Optische Studien an pseudosymmetrischen Krystallen.* (Mit Holzschnitten.) 1. *Das Berylliumsulfat*, $BeSO_4 + 4H_2O$. Der Vf. giebt die theoretische Deutung einer Zwillingsbildung der quadratischen Kombination $P\infty . \infty P$ des Salzes, durch welche dem Rhombendodekaëder ähnliche, in jedem Oktanten mit sechskantigen einspringenden Winkeln versehene Körper entstehen. — 2. *Das wasserfreie Kaliumlithiumdoppelsulfat*, $KLiSO_4$. Das Salz besitzt eine mit steigender Temperatur stark zunehmende Doppelbrechung, welche auf ihre Werte experimentell untersucht wird, sowie Zirkulationspolarisation, weshalb die hexagonalen Formen des Salzes als trapezoëdrisch-tetartoëdrische gedeutet werden. — 3. *Zur Frage über die Dimorphie des kohlensauren Kalkes.* Ein theoretischer Versuch, an der Hand der MALLARD'schen Hypothese die genannte Dimorphie nicht durch Verschiedenheit der Moleküle, sondern durch die verschiedene Gruppierung derselben zu erklären. Es wird gezeigt, dafs sich die Volumdichten des Kalkspates und des Aragonits auseinander unter Berücksichtigung der Brechungsindices in einer mit der Beobachtung genügend übereinstimmenden Weise berechnen lassen. (ZKr. **17**. 592—603. 10/6. Warschau; München. Min. Lab. d. Akad.) NIES.

W. E. Hidden und **S. L. Penfield**, *Über Hamlinit, ein neues rhomboëdrisches Mineral von dem Herderitfundorte zu Stoneham, Maine.* Das bereits vor einigen Jahren aufgefundene, aber nicht wieder beobachtete Mineral kommt in 1—2 mm grofsen, farblosen oder etwas gelblichen Kryställchen der Kombination (0001. $10\bar{1}0$. $02\bar{2}1$) oR.R.—2R mit vorherrschender Basis vor, die zugleich Spaltungsrichtung ist. Aus den Messungen läfst sich R = 87° 2′ und a : c = 1 : 1,135 berechnen. Einige mikrochemische Reaktionen u. das Zusammenvorkommen mit Herderit u. Bertrandit machen es wahrscheinlich, dafs es sich um ein fluorhaltiges Beryllium-Aluminium-Phosphat handelt; D. 3,228. (Sil. [3.] **39**. 511—13. 1/6. [23/4.] New-Haven.) NIES.

J. Torrey, jr. und **E. H. Barbour**, *Meteoritenfall in Iowa.* Am Nachmittage des 2. Mai ging in Iowa ein Meteor nieder, dessen Glanz selbst bei hellem Sonnenschein noch zur Wirkung kam. Ein kometenartiger Schweif, sowie eine nachziehende Rauchwolke liesen den Weg, den das Meteor genommen, volle 10 Minuten lang am Himmel verfolgen. Der Fall lieferte neben einer Anzahl kleinerer Steine auch solche von 100, 70 und 10 Pfund (ca. 45; 32 u. 4,5 kg). Der Fundort der meisten Steine ist nahe bei Forest City, Winnebage County; einer der gröfsten wurde in der benachbarten Kossuth County aufgefunden. Zur Untersuchung kamen Fragmente der 70-Pfundmasse und ein kleinerer Stein von 90 g Gewicht. Das in kleinen Kugeln und Blättchen der steinigen Grundmasse eingewachsene u. von ihr nur schwer trennbare Metall bildet nach Gewicht etwa 45%. (D. 5,75, wegen noch anhängender Grundmasse wohl zu niedrig.) Eine Analyse der Grundmasse ergab:

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe	D.
47,04	29,43	2,94	17,58	2,96	99,94	2,63.

(Sil. [3.] **39**. 521—22. 1/6. [9/5.] Grinell, Iowa, Iowa-College.) NIES.

L. Brugnatelli, *Beiträge zur Kenntnis des Epidots.* (Mit einer Tafel.) 1. *Über einen neuen Fundort von Epidot-Bucklandit.* Der durch höheren Eisengehalt, höhere D. und dunklere Farbe, morphologisch durch das Zurücktreten oder Fehlen der Flächen der Hemidomenzone vom gewöhnlichen Epidot verschiedene Bucklandit war bislang nur von Achmatowsk bekannt und wurde nun in einem zentimetergrofsen, nach (111) +P prismatischen Krystall am Wildkreuzjoch im Pfitschthal, Tirol (welcher Fundort schon grüne Epidote geliefert hat), aufgefunden. Die Messungen ergaben

folgende Bezüge zu Titanit (für welchen der Krystall zuerst gehalten wurde) und zu Epidot:

Epidot	a : b : c = 1,5807 : 1 : 1,8057; ac = 64° 36′,
Bucklandit	a : b : c = 1,56962 : 1 : 1,78941; ac = 64° 45′ 15″,
Orthit (Titanit)	a : b : c = 1,5527 : 1 : 1,7780; ac = 65° 0′.

2. *Über den Epidot vom Oberhollersbachthale (Pinzgau).* Die Krystalle, an denen die neue Fläche (19. 8. 4), aber wegen mangelhaften Reflexes nicht mit vollkommener Sicherheit gemesen wird (deshalb vielleicht mit (521) $5\breve{P}^5/_2$ zu identifizieren), zeigen grofse Ähnlichkeit mit denen des Habachthales u. entstammen demselben Fundorte wie die **88.** 942 beschriebenen Magneteisenkrystalle. — 3. *Epidot von Flofs in Bayern.* Die Stufen, welche im Diorit des Nikolausberges bei Flofs an der Waldnaab (Oberpfalz) vorkommen, sind durch ihren am Epidot seltenen Typus ausgezeichnet: sie sind nach (001) oP tafelförmig. An einem Krystall, welcher angeblich vom selben Fundorte stammt, aber einem zersetzten Hornblende-Epidotschiefer aufgewachsen und vermutlich tiroler oder salzburger Ursprungs ist, zeigt sich grofser Flächenreichtum mit der neuen Fläche (014) $^1/_4\breve{P}\infty$. (ZKr. **17.** 529—40. 10/4. Pavia.) Nies.

H. Laspeyres, K. Busz u. **W. Bruhns,** *Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn.* II. *Mit einer Tafel.* **H. Laspeyres,** *Die Grundformen der Glimmer und des Klinochlors.* Die bekannte Ähnlichkeit der Winkel beider Spezies bringt der Vf. durch eine übereinstimmende Aufstellung zum deutlicheren Ausdrucke, u. zwar geht er aus Prioritätsgründen von der von v. Kokscharow für den Klinochlor gewählten Symbolik und Aufstellungsweise aus, der er diejenige des Biotits anpafst. Die Fundamentalwerte ergeben sich dann:

für Klinochlor zu a : b : c = 0,577 384 : 1 : 0,85312; ac = 117° 9′ 12″
für Biotit zu a : b : c = 0,57770 : 1 : 1,15827; ac = 109° 25′ 6″.

Der Eintritt von $3(H_2R^{II}O_2)$ in die Biotitformel $H_2R^{II}_2R^{III}_2Si_3O_{12}$ zur Erzeugung des Klinochlors $H_8R^{II}_5R^{III}_2Si_3O_{18}$ ändert demnach a : b fast nicht, dagegen sehr stark b : c u. ac. — 8. K. Busz, *Schwefel von Bassick, Ver. Staaten von Nordamerika.* Die trotz geringer Gröfse (1 mm) vortrefflich entwickelten Krystalle kommen auf Klüften u. in Hohlräumen eines Bleiglanzes vor u. zeigen die neuen Flächen (335) $^3/_5$ P und (337) $^3/_7$ P. Die Berechnung ergiebt: a : b : c = 0,8151 : 1 : 1,9066. — 9. *Beryll von S. Piero, Elba.* Neue Flächen erhalten die Symbole: (5161) $6P^6/_5$ u. (5160) $\infty P^6/_5$. — 10. K. Busz, *Flufsspat von Cornwall.* Eine neue Fläche an den hexaëdrisch entwickelten Flächekrystallen wird zu (6. 2. 15) $^{15}/_2O^5/_2$ bestimmt. — 11. K. Busz, *Göthit von St. Just, Cornwall.* Einer, wegen rauher Beschaffenheit, übrigens nur annähernd bestimmbarer Fläche wird das Symbol (052) $^5/_2\breve{P}\infty$ gegeben. — 12. K. Busz, *Hypersthen vom Rocher du Capucin, Mont Dore.* Neue Flächen, für den Hypersthen überhaupt (045) $^4/_5\breve{P}\infty$, für das betr. Vorkommen 412 ($2\breve{P}4$) nach vom Rath's Aufstellung.

W. Bruhns, 13. *Korund vom Laacher See.* Sanidin, Biotit u. Korund setzen wesentlich ein Gestein unter den Auswürflingen des Laacher Sees zusammen, dessen Schieferstruktur durch die tafelförmige Entwickelung der Korundkrystalle bedingt wird. Einmal wurde an einem der letzteren die neue Fläche (2245) $^4/_5$P2 beobachtet. Ausgezeichnet ist der Korund durch die hohe D. 4,23.

W. Bruhns u. **K. Busz,** 14. *Phosphosiderit, ein neues Mineral von der Grube Kalterborn bei Eiserfeld im Siegenschen.* Ein rotes Mineral in Hohlräumen des Pecheisensteines von der genannten Grube wird als zwar nahe mit A. Nies's *Strengit* verwandt, aber doch spezifisch verschieden erkannt. Chemisch liegt die Differenz im Gehalte an W., das bei einer wiederholten, „mit peinlichster Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln" ausgeführten Bestimmung für Phosphosiderit = 17,26%, für Strengit = 19,53% gefunden wird. Die Resultate der Gesamtanalyse werden infolge

dessen auf die Formel $Fe_2P_2O_8 + 3{,}5\,H_2O$ bezogen, während der Strengit $Fe_2P_2O_8 + 4H_2O$ ist. Das neue Mineral ist rhombisch und unter Annahme der Spaltungsrichtung als $010\,\infty\breve{P}\infty$ auf die Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}53302:1:0{,}87723$ beziehbar, Werte, welche sich übrigens denen des Strengits nähern, wenn die Spaltungsrichtung als nach (001) oP verlaufend angenommen wird. Revidierte Messungen liefern nämlich für:

Strengit $a:b:c = 0{,}86517:1:0{,}98272$,

Phosphosiderit $a:b:c = 0{,}82285:1:0{,}93805$,

bei Annahme der veränderten Stellung für letzteres Mineral. Die optische Unters. ergab übrigens eine Reihe von Abweichungen hinsichtlich der Lage der optischen Axen etc. Das Mittel zweier Analysen (A) lieferte, verglichen mit der Formel (B) u. der Analyse des Strengits (C.):

	Fe_2O_3	P_2O_5	H_2O	Summe	D.
A.	44,30	38,85	17,26	100,41	2,76
B.	43,84	38,90	17,26	100	—
C.	43,65	37,82	19,61	101,08	2,87.

(ZKr. **17**. 541—60. 10/6. Bonn.) NIES.

F. A. Genth u. **S. L. Penfield**, *Über Lansfordit, Nesquehonit (ein neues Mineral) und Pseudomorphosen von Nesquehonit nach Lansfordit.* (ZKr. **17**. 561—78. — C. **89**. I. 613.) NIES.

H. Rheineck, *Über die chemische Zusammensetzung der Turmaline.* Aus der Diskussion von 58 Analysen schliefst der Vf. auf die Möglichkeit der Annahme einer kleinen Anzahl von Grenzwerten für die Verhältniszahlen zwischen den zusammensetzenden Elementen, so dafs die einzelnen Varietäten dann Mischungen dieser Grenzwerte darstellen. Als Beispiel der eingehaltenen Berechnungsart diene die eine RAMMELSBERG'sche Analyse, welche auf 100 Al berechnet folgende atomistische Zus. des Turmalins zeigt:

Al	Si	B	Fe	Mg	Ca	Na	K	H
100	105,5	38,85	2,58	60,63	4,65	6,72	0,9	41,8.

Werden nun alle zweiwertigen Elemente unter M, alle einwertigen unter H zusammengefafst, so ergiebt sich sehr annähernd folgendes Verhältnis:

Al : Si : B : M : H

100 : 106 : 39 : 68 : 49, zerfällbar zu:

24 : 30 : 6 : 30 : 6 +

20 : 20 : 5 : 10 : 15 +

56 : 56 : 28 : 28 : 28;

d. h. die betr. Analyse führt zu der Formel: $6(Al_4Si_5BM_5H) + 5(Al_4Si_4BM_2H_3) + 14(Al_4Si_4B_2M_2H_2)$. (ZKr. **17**. 604—8. 10/6. Stuttgart.) NIES.

E. Ludwig, *Der Preblauer Säuerling.* Preblau liegt im Lavantthale in Kärnten, und zwar 950 m über dem Meeresspiegel. J. REDTENBACHER hatte die Quelle 1846, J. MITTEREGGER 1861 nach teilweise unzulänglichen Methoden analysiert. Die Temperatur der vom Vf. aufs neue unters. Quelle betrug 7,8° bei einer Lufttemperatur von 8—13,5° im Schatten. Vf. ermittelte nachstehende Zus. (I) bei Berechnung der kohlens. Salze als Dicarbonatanhydride. Zum Vergleiche mit den älteren Analysen sind in (II) die Salze als normale Carbonate angeführt. In 10000 Tln. sind enthalten:

I.		II.	REDTENBACHER	MITTEREGGER	LUDWIG
			1846	1861	1889
Schwefelsaures Kalium	0,870		0,8638	0,987	0,870
Chlorkalium	0,081		1,1567	0,194	0,081
Chlornatrium	1,325		0,2510	1,094	1,325
Borsaures Natrium . .	0,324		—	—	0,324
Natriumdicarbonat . .	30,298		20,2588	22,034	21,415
Phosphors. Calcium .	0,009		—	—	0,009

I		II. Redtenbacher 1846	Mitteregger 1861	Ludwic 1889
Calciumdicarbonat . .	3,960	1,9503	2,250	2,750
Strontiumdicarbonat .	0,004	—	—	0,003
Magnesiumdicarbonat .	1,008	0,4637	0,546	0,683
Eisendicarbonat . . .	0,014	0,0381	0,029	0,011
Mangandicarbonat . .	0,009	—	—	0,006
Aluminiumoxyd . . .	0,002	0,0248	0,040	0,002
Kieselsäureanhydrid .	0,600	0,7704	0,262	0,600
Lithium, Ameisensäure	Spuren	—	—	Spuren
Organische Substanz .	0,046	0,9075	0,290	0,046
Freie Kohlensäure . .	21,374	12,5780	15,908	21,734
Kohlens., halbgebunden	—	9,5229	10,433	10,458.
Summe der festen Bestandteile	—	25,7776	27,425	28,114

Neu hinzugekommen sind durch die Unters. des Vf.s Borsäure, P_2O_5, Ameisensäure, Sr, Mn und Li. Der Preblauer Säuerling ist ein alk. Säuerling mit geringem NaCl-Gehalt u. von grofser Reinheit. (Wr. klin. Wochenschr.; PP. **23**. 406—9.) Hefelm.

Analytische Chemie.

Edgar F. Smith, *Die Elektrolyse von Metallphosphaten in saurer Lösung.* Die Metallsalze wurden mit Dinatriumphosphat gefällt u. die Ndd. in gemessenen Mengen Phosphorsäure gelöst. Mercuro-, Wismut- u. Bleiphosphate l. sich nicht in Phosphorsäure, sind also zur Elektrolyse nicht tauglich, aus Mercurisalzen scheidet sich das Quecksilber in unreiner Form aus. *Kupfer* kann aus den Lsgg. leicht u. vollkommen durch einen schwachen Strom ausgeschieden werden; um es vom Eisen, Aluminium, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel und Cadmium zu trennen, darf der Strom nicht zu stark sein, weil sonst diese Metalle mit ausfallen; für die vollkommene Trennung vom Cadmium ist ein Strom von 0,1—0,2 ccm Knallgas in der Minute anzuwenden. Bei stärkeren Strömen wird *Cadmium* vollständig ausgeschieden; durch einen Strom von 0,35 ccm in der Minute kann es vollständig vom Zink, Nickel, Eisen, Chrom und Aluminium abgeschieden werden, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden. *Silber* scheidet sich aus phosphorsauren Lsgg. immer schwammig ab, in brauchbarer Form aus ammoniakalischen Lsgg. des Phosphats. *Mangan* wird aus phosphorsauren Lsgg. nicht, wie aus solchen in HNO_3 oder H_2SO_4 am positiven Pol als Dioxyd ausgeschieden, sondern bleibt gelöst. (AmCh. **12**. 329—36. 28/3. Philadelphia.) Bodländer.

Julian Freydl, *Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanid und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp.* Bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp in Guanidin- und Biguanidverbb. erhält man stets bedeutend geringere Mengen NH_3 als der Zus. der Produkte entspricht. Die Ursache des Fehlers wurde in einer teilweisen Verbrennung des NH_3 oder in einer Bildung von cyansaurem Natrium oder von Calciumcyanid gesucht, welche ihrerseits beim Erhitzen mit Natronkalk nicht vollkommen zersetzt werden. Versuche, bei denen die Erhitzung der Substanzen mit Natronkalk in einer Atmosphäre reinen Wasserstoffes oder Stickstoffes vorgenommen wurden, ergaben nur sehr geringe Verluste an NH_3 und bewiesen, dafs die Hauptursache der nach der gewöhnlichen Verbrennungsmethode erhaltenen Fehler in einer Verbrennung von NH_3 zu suchen ist. Ein weiterer Verlust tritt wahrscheinlich durch Bildung von etwas Cyansäure ein, hat aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Brauchbarkeit der Natronkalkmethode. (MCh. **11**. 120—28. [17/4.*]; Graz, Lab. der techn. Hochsch.) Bodl.

Rudolf de Roode, *Eine Abänderung der Methode der Verbrennung mit Bleichromat.* (Fig. 4.) Man stellt ein Gemisch aus vier Gewichtsteilen gepulverten Bleichromats mit einem Teil Mennige her, wäscht dasselbe gut aus, trocknet und erhitzt es in Porzellangefäßen zur Rotglut. Man zerkleinert die Stücke nach dem Erkalten bis zur Weizenkorngröße, siebt das Pulver von den größeren Stücken ab, und füllt letztere in die Verbrennungsröhre zwischen die Asbestpfropfen *A* und *B*. Die zu analysierende Substanz wird mit dem Pulver gemischt, in das Verbrennungsrohr zwischen *B* und *E* gebracht und mit dem Pulver nachgespült. Zwischen *E* und *F* kommt noch eine Schicht körnigen Bleichromats. In den vorderen Teil der Röhre vor *A* wird, auch wenn keine Stickstoffverbindung vorhanden ist, reduziertes Kupferdrahtnetz gebracht. Man verbrennt wie gewöhnlich und saugt nach beendeter Verbrennung einen Strom gereinigter Luft durch die stark erhitzte Röhre. Nachdem das Bleichromat wieder oxydiert ist, läßt man erkalten und die Röhre ist dann von dem Kupferdrahtnetz bis *B* für neuen Gebrauch vorbereitet. Der Vorzug des Verfahrens besteht darin, daß das Gemisch von Bleichromat u. Mennige bei Rotglut nicht schmilzt. Das granulierte Gemisch hat eine größere Wirkungsoberfläche als das gepulverte. (AmCh. **12**. 226—28. John Hopkins-Univ.) BODLÄNDER.

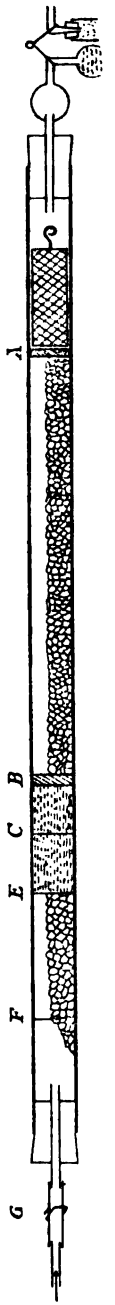


Fig. 4.

W. Leybold, *Beiträge zur technischen Gasanalyse mittels der Bunte'schen Gasbürette.* III. (Schluß von **90**. I. 1078) *Analyse von Rauchgas.* Rauchgase aus Kesselheizungen bestehen aus CO_2, O und N oder bei Mangel an Verbrennungsluft aus CO_2, CO u. N neben Wasserdampf; im ersten Falle ist meist eine Spur CO_2, im letzteren H_2S vorhanden. Die Probenahme geschieht mittels Bürette und Kautschukpumpe. Die Bürette erwärmt sich meist an den Ofenwänden, weshalb man nach dem Abkühlen das Sperrwasser im Trichter durch neues ersetzt und etwa 1—2 ccm in die Bürette einlaufen läßt. Um das untere Hahnstück mit W. zu füllen, saugt man etwas W. aus, drückt aus der Druckflasche etwas W. ein, bis das Gas unter O steht u. läßt das überschüssige Gas nach oben durch den Trichter austreten; zuletzt stellt man den Druck oben ein und schließt den Hahn. Man liest ab, bestimmt zuerst CO_2 u. darauf O entweder in der gleichen Bürette mit pyrogallussaurem Na oder in der P-Pipette. Findet man höchstens Spuren O, so ist CO mit Cu_2Cl_2 zu bestimmen.

Generatorgas. Nach Wegnahme von CO_2 wird CO bestimmt. Der Gasrest enthält noch H und N; man läßt nun Luft eintreten bis zum Stand des Wasserspiegels bei $+10$, d. h. 110 ccm, und verbrennt den H des Gasrestes durch Überleiten des Gemisches über erhitzten Pd-Draht zu H_2O. Als Kontrolle kann mit P die O-Bestimmung im Rest gemacht werden.

Wassergas. In 100 ccm wird mit Natronlauge CO_2, darauf O mit alk. Pyrogallollösung oder mit P bestimmt. Hierauf bestimmt man CO; der Gasrest enthält fast nur noch H, CH_4 und N. H wird, wie beschrieben, bestimmt, CH_4 durch Explosion eines Teiles des Gasrestes mit Luft. Als Kontrolle dient wieder die O-Restbestimmung mit P. Der Rest nach Abzug aller bestimmten Bestandteile wird als N berechnet.

Schweres Mischgas. Man ermittelt nacheinander CO_2, O, schwere KW-stoffe, CO, H, CH_4 und N als Rest; eine Gesamtexplosion vervollständigt die Analyse.

Bei Gasen unbekannter Zus., z. B. aus Steinkohlen, Cannel, Holz, Torf, Braunkohlen, Kohlen u. dgl. verfährt man genau wie bei Leuchtgas. Bei Gasluftmischungen, ist auf vollständige Absorption von O Rücksicht zu nehmen, was am sichersten nach Wegnahme der schweren KW-stoffe. durch P geschieht. Zur Bestimmung des CH_4 bei Ggw. von viel N, hilft meist Zusatz von H zum Gasrest. Bei Mischungen, z. B. Grundluft bei Gasausströmungen, ist das Verhältnis von N : O nicht, wie in der Atmosphäre, 79 Vol. : 21 Vol.

Ammoniak. Im Leuchtgase stets durch Absorption mit Säure und Zurücktitrieren mit NaOH oder $K(OH)_2$. Für 100 l Gas nimmt man zweckmäfsig vor dem Exhaustor, also in der Vorlage und Kühlung, 50 ccm Normalsäure, hinter demselben 25 ccm, hinter dem Skrubber auf 200 l Gas 10 ccm. Die Bestimmung soll mindestens $1^1/_2$ Stunden umfassen. Man saugt mittels Körting-Saugers das Gas durch Probeglas und eine Gasuhr, welche durch vorgelegte Rohre oder durch mit Hanf oder Watte gefüllte, weithalsige Flaschen vor Teer geschützt werden mufs. Die durch NH_3 teilweise gesättigte H_2SO_4 wird nach der Bestimmung gekocht zur Verjagung von H_2S und zurücktitriert (Tüpfeln mit Lackmuspapier); oder man destilliert NH_3 ab und titriert in der Vorlage mit Lackmus oder Methylorange als Indikator.

Spezifisches Gewicht. Nach BUNSEN in dem von SCHILLING modifizierten, handlichen Apparate, oder man beobachtet einfach die Zeit in Sekunden, innerhalb welcher gleiche Volume Leuchtgas und Luft durch eine feine Öffnung in einem dünnen Blättchen ausströmen. Ebenso genau geschieht die Ermittelung von D. bei Gasen mittels der LUX'schen Gaswage, deren Resultate auch ohne Korrektur genügend genaue sind. — Durch instruktive Beispiele aus der Praxis erläutert Vf. die einzelnen Bestimmungen und fafst Unters.-Ergebnisse bei Wassergas, Steinkohlengas, Cannelgas u. Leuchtgas aus verschiedenen deutschen Städten tabellarisch zusammen. (Gas. **33**. 294—305. Frankfurt a. M.) HEFELMANN.

Paul Jannasch, *Über eine neue Methode der Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden.* Vf. gelang es, die von ihm bei dem Pyrit angewandte Methode der Aufschliefsung im Sauerstoffstrom (**89**. II. 701) mit bestem Erfolge auf andere Sulfide auszudehnen. Als Absorptionsgefäfse für die gebildete Schwefelsäure verwendet Vf. jetzt zwei mit Glasverschlüssen versehene Cylinder, von welchen der erste mittels eines senkrechten Vorstofses durch einen gesunden Kork mit dem ausgezogenen und rechtwinklig umgebogenen Verbrennungsrohr verbunden ist, während von dem zweiten Cylinder eine Röhre wenig in die in einem ERLENMEYER-Kolben vorgelegte Fl. eintaucht. Beide Cylinder (203 mm hoch, ca. 170 ccm), welche mit je 60—70 ccm Bromwasser beschickt werden, sind durch ein Endchen Gummischlauch dicht aneinanderliegend vereinigt. Das Verbrennungsrohr mufs wenigstens 15 mm Weite im Lichten besitzen, und wird das feinst pulverisierte Sulfid in dem geräumigen Porzellanschiffchen in dünner Schicht ausgebreitet. Der Sauerstoffstrom wird auf 150 bis 200 mittelgrofse Blasen pro Minute reguliert und wird im Anfang nicht zu langsam, nach dem Verglimmen der Substanz (s. u.) entsprechend langsamer genommen. Der vor dem Schiffchen liegende Röhrenteil wird zum Übertreiben der als Nebenprod. entstehenden Schwefelsäure von Anfang an erwärmt, dann die hinterste Flamme unter dem Schiffchen angezündet, das Eintreten des Selbstglühens abgewartet und hierauf je nach der Lebhaftigkeit der Rk. mit dem Weiterglühen schliefslich bei vorgelegten Kacheln fortgefahren. Bei einhalb- bis dreiviertelstündiger kräftiger Glühhitze nach dem vollkommenen Erglühen der Substanz ist sicher aller Schwefel oxydiert und die Schwefelsäure aus etwa gebildetem Metallsulfat ausgetrieben. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird die in den Vorlagen befindliche Fl., um Brom

und Bromwasserstoffsäure zu entfernen, in einer Porzellanschale abgedampft u. dann in salzsaurer Lsg. mit Chlorbarium gefällt. — Resultate: a) *Zinkblende*: Wird von Sauerstoff schwierig angegriffen; Selbsterglühen des Pulvers nach 10—15 Minuten Glühtemperatur unter ausschliefslicher Bildung von schwefliger Säure; das zurückbleibende Zinkoxyd wird zur Zinkbestimmung direkt gewogen. Schwefel gefunden: 1. im Sauerstoffstrom aufgeschlossen: 32,82 %, 32,94 %, 32,75 %; 2. auf nassem gewöhnl. Wege bestimmt: 33,09 %, 32,86 %. b) *Kupferkies:* Einw. des Sauerstoffs leicht; Selbsterglühen nach 2—3 Minuten; Auftreten von SO_2 neben Schwefelsäuredämpfen. Gefunden 34,33 % S, in Summa 100,23 %. c) *Antimonit:* Oxydation ähnlich dem Kupferkies; Zusatz von etwas Weinsäure bei der Fällung der vorher filtrierten Fl. Gefunden (u. a.): 28,44 % S, in Summa 99,98 %. — Schliefslich sei bemerkt, dafs der zur Bestimmung nötige Apparat von der mechanischen Werkstätte von C. Desaga (Inhaber: A. Rodrian und G. Beck) in Heidelberg geliefert wird. (Jpr. [2] **41**. 566—74. 16/5. [April] Heidelberg. Chem. Univ. Lab.)

C. Reinhardt, *Schnelle gewichtsanalytische Schwefelbestimmung in Stahl und Roheisen.* Vf. beschreibt eine Methode, welche gestattet, in einigen Stunden — bisher brauchte man wenigstens 12 Stunden — eine S-Bestimmung gewichtsanalytisch auszuführen.

Prinzip der Methode. Zersetzen des Stahles oder Roheisens mit HCl von D. 1,19 und Auffangen des H_2S in schwefelsäurehaltiger Natronlauge von bekanntem SO_3-Gehalt. Überführen des gebildeten Schwefelnatriums durch Bromwasser und HCl in Na_2SO_4, wegnehmen des überschüssigen Br mit As_2O_3 und Fällen in Kochhitze mit $BaCl_2$.

Apparat. Besteht aus dem H-Apparat *A*, der Drechsel'schen Waschflasche *B*, dem Erlenmeyerkolben *C*, dem Absorptionskölbchen *D* u. dem Kontrollkölbchen *E*.

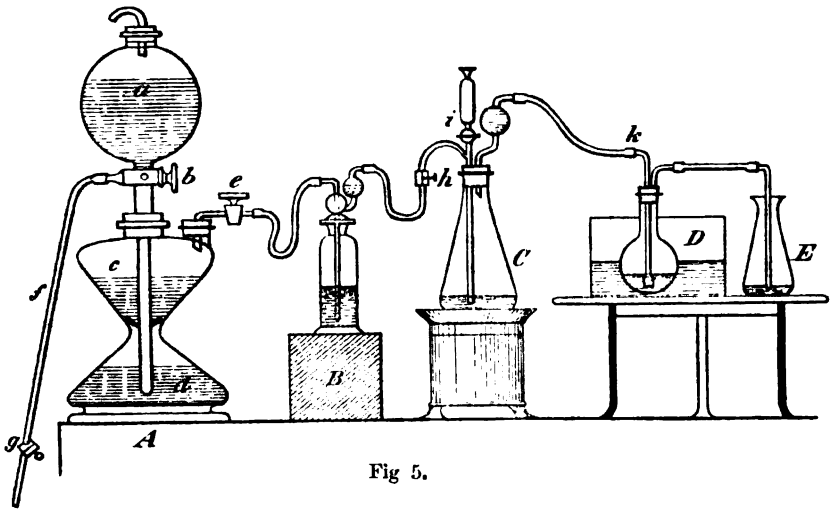


Fig 5.

A ist ein *modifizierter Kipp'scher Apparat*, welcher gestattet, die stumpf gewordene Säure abzuzapfen, ohne den Apparat auseinanderzunehmen, u. ferner durch den Dreiweghahn die in den Kugelaufsatz gestiegene Säure abzusperren, wodurch eine sichere Aufserbetriebstellung des Apparates erfolgt. Vf. vermeidet die undichten Ablafstuben am Fufse *d*. Bei geöffnetem Hahn *b* und *e* steigt die Säure, von *a* kommend, in *c* empor, und die H-Entwickelung geht vor sich. Schliefst man *e*, so drückt der H die Säure nach *a*; wird nun Hahn *b* um 90° gedreht und Hahn *e* ge-

öffnet, so ist der Apparat aufser Betrieb. Ist die Säure stumpf, so läfst man bei geöffnetem Hahn *e* die Säure nach *c* steigen, schliefst hierauf *e*, dreht Hahn *b* so, dafs *d* mit *f* kommuniziert, und öffnet den Schraubenquetschhahn *g*, so wird die Säure durch den Gummischlauch *f*, welcher einen Heber bildet, auslaufen, wenn man den Hahn *e* nach Füllen des Hebers wieder öffnet. Zum Entleeren der Kugel *a* wird Hahn *b* um 180° gedreht, der Quetschhahn *g* geöffnet; die Säure fliefst dann ohne weiteres ab.

B hat $^1/_4$ l Inhalt; zur Hälfte mit $KMnO_4$-Lsg. 6 : 1000 gefüllt. *C* fafst $^1/_2$—$^1/_3$ l; Stopfen zweifach durchbohrt, durch welchen ein THÖRNER'scher Scheidetrichter von 60 ccm mit seitlichem Ansatzrohr geht. *D* ist ein Rundkolben von 250 ccm mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch welchen ein in die Natronlauge tauchendes Zuleitungsrohr und ein kurzes rechtwinkelig gebogenes Ableitungsrohr führen. Das Zuleitungsrohr hat auf eine Länge von 20 mm eine Lichtweite von 8 mm. *D* steht in einem mit W. gefüllten Kühlgefäfs (170 mm Durchmesser, 120 mm hoch) *E* fafst 200 ccm, zum Teil mit alk. Pb-Lsg. gefüllt. Kann getrost weggelassen werden da die Absorption in *D* vollständig ist.

Reagenzien. Schwefelsäurehaltige Natronlauge. 500 g Natr. caust. hydr. alcoh. depur. werden in 2000 ccm W. gel.; nach mehrtägigem Stehen hebert man die ganz klare Lsg. in einen $2^1/_2$ l-Rundkolben ab, der mit einem Gummistopfen verschlossen ist, durch dessen Durchbohrung eine fast bis auf den Boden reichende 100 ccm-Pipette führt. Man giebt verd. H_2SO_4 (1 : 4) hinzu, bis 100 ccm Lauge etwa 0,1000 g $BaSO_4$ liefern. — Alk. As_2O_3-Lsg. 10 g Acid. arsenicos resubl. behandelt man im 400 ccm-Erlenmeyerkolben mit 25 ccm 10%igem NH_3 von 175 ccm W. unter Umschwenken in der Wärme bis zur Lsg. Nach dem Absetzen filtriert man durch ein Doppelfilter.

Ausführung. Man bestimmt zunächst den SO_3-Gehalt der Natronlauge (100 ccm werden mit 20 ccm Bromwasser u. HCl bis zur saur. Rk. versetzt, gekocht, mit 10 ccm $BaCl_2$-Lsg. (1 : 10) gefällt u. As_2O_3-Lsg. bis zur Entfärbung zugesetzt etc.).

Roheisen. 5 g mit 60 ccm HCl (D. 1,19) im $^3/_4$ l-Zersetzungskolben zersetzt. *Flufseisen und Schweifseisen* 10 g mit 100 ccm HCl im $^1/_2$ l-Kolben zersetzt. Zu der Substanz giebt man stets 10 ccm W., in den Absorptionskolben stets 100 ccm Lauge. Der Scheidetrichter wird mit HCl gefüllt. Man öffnet ganz behutsam Hahn 1 und läfst geringe Säuremengen abfliefsen, so dafs sich beim Umschwenken langsam H entwickelt. Man verstärkt beim Nachlassen der H-Entwickelung den Säurezufluſs, bis schliefslich beim vollen Zusatz des ganzen Säurequantums eine träge Gasentwickelung stattfindet. Man erhitzt zum Sieden u. läfst H durch den Apparat gehen u. schwenkt das Absorptionskölbchen zeitweise um. Nach vollendeter Zers. des Fe gieſst man die Natronlauge in einen 500 ccm-Erlenmeyer, spült diesen, sowie das Zuleitungsrohr mehrmals mit W. nach, versetzt mit 20 ccm Bromwasser, dann mit HCl (D. 1,19) bis zur saur. Rk., erhitzt zum Sieden, giebt 10 ccm $BaCl_2$, dann As_2O_3 bis zur Entfärbung zu, läfst 2 Stdn. stehen u. filtriert durch ein aschefreies Doppelfilter von 12,5 cm Durchm. Der Nd. wird 12 mal mit h. W. ausgewaschen, nafs im Pt-Tiegel verascht, kurze Zeit über dem Gebläse geglüht u. gewogen. Nach Abzug des $BaSO_4$ von 100 ccm Natronlauge wird der wirkliche S-Gehalt des Fe nach erfolgter Umrechnung erhalten. — Die SO_3-Anreicherung hat Vf. vorgenommen, um schnell filtrierbare Ndd. zu erhalten. Die Fehlerquelle, dafs $BaSO_4$ aus alkalihaltiger Lsg. Alkalien mit niederreifst, wird aufgehoben durch die Bestimmung des SO_3-Gehaltes der Lauge unter denselben Bedingungen. — Als Absorptionsflüssigkeit hat Vf. $PtCl_4$ in Natronlauge versucht, PtS durch Ansäuern abgeschieden u. in Pt durch Glühen übergeführt; die Resultate waren jedoch meist unbefriedigend. (St. **10**. 430—33. [3. 90.] Redenhütte b. Zabrze.) HEFELMANN.

Schluſs der Redaktion: den 24. Juni 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 3. 16. Juli.

Anorganische Chemie.

Tullio Costa, *Das Molekulargewicht und das Brechungsvermögen des Schwefeldichlorides.* Vf. hat nach der RAOULT'schen Methode das Molekulargewicht in Benzol und Eg. bestimmt und es mit der Formel SCl_2 in Übereinstimmung gefunden. Sodann hat er das Brechungsvermögen von SCl_2 und S_2Cl_2 ermittelt:

	t	D.	μ_{Ha}	μ_{Na}	$\frac{\mu_{Ha}-1}{D}.P$	$\frac{\mu^2_{Ha}-1}{(\mu^2_{Ha}+2)D}.P$
S_2Cl_2	18,3	1,68196	1,64449	1,65298	51,732	29,065
SCl_2	15,4	1,64818	1,57169	1,57806	35,720	20,548.

Die Atomrefraktion des Schwefels berechnet sich danach für S_2Cl_2 zu 16,01, resp. 8,51, und für SCl_2 zu 16,02, resp. 8,51, ein Wert, der dem nahe steht, den der Schwefel in CS_2 und seinen Derivaten besitzt. SCl_2 zeigt eine gröfsere Dispersion als S_2Cl_2. (R.A.L. **6**. 408—11. Mai; Gz. **20**. 367.) LE BLANC.

W. Ramsay, *Selenchloride.* Die der seinigen widersprechende Beobachtung von CHABRIÉ, dafs Selenchlorid bei höherer Temperatur in freies Chlor und Selenchlorür zerfalle (vergl. **90**. I. 706), hat Vf. veranlafst, seine Verss. zu wiederholen. 5 g Selen wurden durch trocknes Chlor in Tetrachlorid verwandelt, das erhaltene Pulver war weifs. Beim Zusatze von 15 g gepulvertem Selen trat Abkühlung und Wärmeabsorption ein, die M. verflüssigte sich und bildete eine dunkelbraune Fl., die offenbar das Chlorür war. Dasselbe begann bei 130° zu sieden und gab ein etwas weniger dunkel gefärbtes Destillat. Die Temperatur stieg auf 170°, wobei eine dicke M. in dem Gefäfse zurückblieb. Das Destillat setzte an den Wandungen der Vorlage Krystalle von Tetrachlorid ab, das flüssig bleibende Destillat bestand aus Chlorür mit wenig Chlorid. Der Rückstand in dem Destillationsgefäfse war Selen, vermischt mit Chlorür. Es scheint demnach dem Vf. wenig wahrscheinlich, dafs ein Körper, welcher selbst bei Ggw. von überschüssigem Selen bei 130—170° mit Dissociation zerfällt, bei 300° ohne Zers. sieden soll. Diese Beobachtungen lassen sich schwierig mit denen von CHABRIÉ in Einklang bringen. (BPar. [3.] **3**. 783.) SACHSSE.

W. Ramsay, *Dissociation von Selenchlorid.* Vf. bemerkt gegen CHABRIÉ, dafs man W. ganz gut in einem Ölbade von 350° erhitzen könne, ohne dafs die Temperatur, bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke, 100° überschritte. Ebenso kann man Selentetrachlorid in einer auf 350° erhitzten Röhre erwärmen, ohne dafs die Temperatur des Chlorids die seines Verflüchtigungspunktes unter normalem Drucke überschritte. Einen ähnlichen Irrtum hat CHABRIÉ begangen, als er das Selenchlorür der Destillation unterwarf. Der K. überschreitet nicht 190°, selbst wenn die Temperatur des Ölbades 300° ist. Die Bedingungen sind ganz verschieden, wenn man den Dampf auf 300° erhitzt, der dann, wie Vf. glaubt, vollständig dissociiert ist. Es ist mindestens sonderbar, dafs, wenn nach CHABRIÉ das Tetrachlorid sich bei 300° in Chlorür und Chlor dissociiert, auch das Chlorür, wie derselbe gefunden hat, sich in Selen und Chlor dissocüeren kann, und dafs man trotzdem Selen in einer Röhre findet, wo man Tetrachlorid hat sublimieren lassen. Es bleibt nur der Schlufs übrig, dafs das Tetrachlorid nicht auf 300° erhitzt worden ist, sondern nur auf seinen Sublimationspunkt unter normalem Druck. (BPar. [3.] **3**. 784.) SACHSSE.

O. Löw, *Bild. von Salpetrigsäure und Ammoniak aus freiem Stickstoff.* Getrockneter Platinmohr (**90.** I. 517), welcher an W. weder Spuren von Salpetrigs., noch von NH_3 abgiebt, liefert sofort diese beiden Körper, wenn er mit NaOH-Lsg. behandelt wird. Ist letztere sehr verdünnt (etwa 1‰), so erhält man nur Rkk. auf Salpetrigsäure, aber nicht auf NH_3. Dieses Ergebnis ist von Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie, insofern es die Nitrifikation im Boden (vergl. Übersicht **89.** II. 169) durch das dem Platinmohr in seiner Wirk. ähnliche Zellprotoplasma erläutert. (B. **23.** 1443—47. 9/6. [17/5.] München. Pflanzenphysiol. Inst.) WAGNER.

W. Ramsay, *Beobachtungen über Salpetrigsäureanhydrid und Stickstoffdioxyd.* (JCh. **57.** 590—98. — C. **90.** I. 572.) ARENDT.

Émile Tassel, *Verbindung von Phosphorpentafluorid mit Untersalpetersäure.* So ähnlich, wie sich in manchen Beziehungen das Fluor mit dem Chlor verhält, so zeigt es doch Besonderheiten, wofür ein neues Beispiel das Verhalten des Pentafluorides gegen Untersalpetersäure ist. Während das Phosphorpentachlorid mit der letzteren Phosphoroxychlorid und Stickstoffoxychloride giebt, erhält man mit dem Phosphorpentafluorid keine Oxyfluoride, sondern eine weiſse, krystallisierende Verb., die sich indessen schon unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen, schneller noch bei schwacher Temperaturerhöhung dissociiert. Erhitzt man die Krystalle in einem Platinapparate, so erhält man ein Gemenge von Untersalpetersäuregas und von Phosphorpentafluorid, mit W. in Berührung, bildet sich Stickoxyd, Salpetersäure, Phosphorsäure und Fluorwasserstoffsäure. Mit konz. Schwefelsäure entwickelt sich aus der Verb. nur Phosphorpentafluorid, das Stickstoffdioxyd entwickelt sich erst, wenn man nachher noch W. zusetzt. Bei vermehrtem Wasserzusatze trübt sich dann die Fl., und man erhält nach einigen Stunden einen weiſsen, durch W. und Säuren nicht zersetzbaren Nd., der weder P, noch F enthält und nach seinen Eigenschaften sich dem sauren Sulfat des Nitrosyls nähert. Die Formel der fraglichen Verb. zwischen Phosphorpentafluorid und Stickstoffdioxyd ist $NO_4.PF_5$. (Cr. **110.** 1264—67. [16/6.*].) SACHSSE.

T. E. Thorpe und **A. E. Tutton**, *Phosphortrioxyd.* (JCh. **57.** 545—73. — C. **90.** I. 957.) ARENDT.

Besson, *Verbindungen des Ammoniaks und Phosphorwasserstoffes mit den Haloidverbindungen des Arsens.* Man kennt eine Verb. von NH_3 mit Arsenfluorür, die man erhält, wenn man das Fluorür in einer Atmosphäre von NH_3 verflüchtigt. Die weiſse Verb. hat nach dem Vf. die Zus. $2AsF_3.5NH_3$. Eine Verb. von Arsenchlorür mit NH_3 ist schon von PERSOZ und ROSE untersucht worden. Vf. giebt derselben die Formel $AsCl_3 4NH_3$ (abweichend von PERSOZ $AsCl_3 3NH_3$ und von ROSE $2AsCl_3 7NH_3$). Die Zus. der Verb. des Arsenbromürs fand Vf. $AsBr_3.3NH_3$. Arsenjodür absorbiert anfangs langsam NH_3, später verwandelt es sich in eine weiſse M., $AsJ_3.4NH_3$, die aber noch mehr NH_3 absorbieren kann, dabei gelb wird und die Zus. $AsJ_3.12NH_3$ zeigt. Phosphorwasserstoff giebt keine Verb. mit den Haloidverbb. des Arsens, reagiert aber energisch auf dieselben unter Entwickelung von Wasserstoffsäuren u. Bild. zweier fester Körper, welche eine den Formeln $PAsO_3$ u. $PAsO_4$ nahe kommende Zus. haben. (Cr. **110.** 1258—61. [16/6.*].) SACHSSE.

R. H. Adie, *Die Sulfate des Antimons.* (JCh. **57.** 540—45. — C. **90.** I. 418.) ARENDT.

H. Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Kohlenstofftetrafluorides.* In einer früheren Arbeit (**90.** I. 572) hat Vf. die Existenz verschiedener Kohlenstofffluorverbb. angezeigt, deren Untersa. fortgesetzt wird. Zur Darst. eines Tetrafluorides kann man anwenden: 1. Die Einw. von F auf C bei niederer Temperatur. Der Kohlenstoff, durch Ausglühen im Cl-Strome gereinigte und im N-Strome erkaltete Holz-

kohle oder Lampenruſs, wird im Platinrohre mit reinem F behandelt, wobei der C zum Erglühen kommt, wenn er hinreichend porös ist. 2. Die Einw. von F auf Tetrachlorkohlenstoff. Man sättigt die im Platingefäſse schwach erhitzte Substanz mit F, wobei sich ein Gemenge von Cl mit CF_4 bildet. Ein Teil der letzteren Substanz bleibt in dem Überschusse des Tetrachlorides gelöst, man bringt dasselbe in einem Glasapparate zum Sieden und fängt das gasförmige Tetrafluorid über Quecksilber auf. 3. Die Einw. von F auf Chlf. In der Kälte wird das F teilweise absorbiert, und es bilden sich verschiedene Verbb., unter anderen auch CF_4. Erhitzt man das F in dem Augenblicke, wo es in das Chlf. eintritt, auf 100°, so erfolgt die Rk. unter Entzündung, eine Flamme umgiebt die Mündung des Platinrohres, es setzt sich C ab und bildet sich CF_4. 4. Die Einw. von F auf Sumpfgas. Es erfolgt Entzündung, Absatz von C u. Bild. verschiedener C-Fluoride, worunter auch Tetrafluorid. 5. Die Einw. von Fluorsilber auf Kohlenstofftetrachlorid. Es ist dies die leichteste Methode. Man bringt das AgF in eine U-förmige Messingröhre, leitet Tetrachloriddämpfe darüber und erhitzt auf 195—220°, das CF_4 ist fast rein und muſs nur noch von etwas Chlorkohlenstoffdämpfen und von einem anderen Kohlenstofffluorid von höherem D. befreit werden. Ersteres geschieht, indem man das gasförmige CF_4 mit Kautschukstückchen in Berührung bringt, welche die letzten Dämpfe von CCl_4 absorbieren, letzteres, indem man das Gas mit wenig wasserfreiem A. schüttelt, welcher CF_4 leicht auflöst, durch Erhitzen kann man das reine Gas aus dem A. austreiben. Wichtig ist bei diesem Verfahren die Anwendung eines Metallapparates, weil man mit Glasgefäſsen zwar ein Gas erhält, dessen D. dem des CF_4 sehr nahe liegt, welches aber besteht aus Fluorsilicium, Kohlensäure, Tetrafluorid und einem Fluorid von höherem D. Die CO_2 stammt aus der Einw. des Tetrafluorids auf die SiO_2 des Glases:

$$CF_4 + SiO_2 = CO_2 + SiF_4.$$

Die DD. des CF_4 ist 3,09 (ber. 3,03). Es läſst sich unter gewöhnlichem Drucke bei −15° und unter 4 Atm. bei 20° kondensieren, wl. in W., ll. in Ä. und namentlich in wasserfreiem A., nicht absorbierbar von konz. Schwefelsäure, wss. Kali oder Barytwasser. In Berührung mit Glas erhitzt, giebt das CF_4, wie oben bemerkt, CO_2. Mit Na erhitzt, bildet sich Kohlenstoff und NaF. Wegen seiner groſsen Löslichkeit in A. l. sich das CF_4 leicht in alkoh. Kalilauge und zerfällt in Fluorid u. Carbonat. (Cr. **110**. 951—54. [5/5.*].) SACHSSE.

C. Chabrié, *Synthese der Kohlenstofffluoride.* Nach MOISSAN (s. o.) muſs man hierbei Metallgefäſse anwenden, weil sonst Kohlensäure und Fluorsilicium entstehen. Vf. hatte früher (**90**. I. 573) die Anwendung von Glasröhren empfohlen. Er hat neuerdings den Vers. unter denselben Verhältnissen wieder angestellt, hat aber nur Spuren von Si und in dem frisch bereiteten Gase auch nur unbedeutende Mengen von CO_2 gefunden. Vf. weist ferner darauf hin, daſs er vom Anfange an die Temperatur von 220° angegeben (MOISSAN 195—220°) und die DD. zu 2,9 gefunden habe. Andere Beobachtungen MOISSAN's sind ebenfalls nur Bestätigungen der seinigen. Auch das Fluoroform hat Vf. gleichzeitig mit MESLANS (**90**. I. 749. 750) erhalten, ist aber auf Bitten von MOISSAN zu Gunsten von MESLANS von der weiteren Untersuchung dieser Substanz zurückgetreten. Auſserdem hat Vf. ein neues Gas, das Methylenfluorid, CH_2F_2, erhalten, indem er Methylenchlorid mit Fluorsilber einige Zeit auf 180° erhitzte. Die DD. wurde gleich 1,82 gefunden, ber. 1,81. Um das Gas zu analysieren, wurde es mit alkoh. Kali behandelt, welches es absorbiert, dann mit Essigsäure und Kaliumpermanganat, welches den Formaldehyd oxydiert, der mit dem alkoh. Kali entstehen muſs. Die Essigsäure setzt die durch diese Oxydation entstandene CO_2 in Freiheit, welche bestimmt wird. Die Volume des analysierten Fluorids und der entstandenen CO_2 waren gleich, was in Übereinstimmung mit der Formel CH_2F_2 ist. (Cr. **110**. 1202—4. [9/6.*].) SACHSSE.

W. R. Dunstan und **T. S. Dymond**, *Eine Untersuchung über die Bedingungen, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd von Äther gebildet wird.* (JCh. **57**. 574—87. — C. **90**. I. 1050.) ARENDT.

E. Augé, *Natronalaun.* Vf. weist darauf hin, daſs über diesen Alaun in den Lehrbüchern manche falsche Angaben verbreitet sind. Derselbe verwittert nicht leicht und hält sich ohne Veränderung mehrere Monate. Seine Löslichkeit beträgt bei 16° 51 Tle. krystallisierten Alaun in 100 Tln. W. Eine Alaunlösung kann beliebig lange gekocht werden, ohne die Krystallisationsfähigkeit zu verlieren. (Cr. **110**. 1139 bis 1140. [2/6.*].) SACHSSE.

Adolphe Minet, *Elektrolyse von geschmolzenem Fluoraluminium.* Damit die Elektrolyse sich einstellt und regelmäſsig fortsetzt, ist es notwenig, daſs der Elektrolyt einen besonderen Zustand von Flüssigkeit annehme, den man durch Herstellung von Doppelsalzen erreichen kann. Vf. hat zwei Gemische probiert, einmal ein solches von $40\,Al_2Cl_3.3\,NaCl$ mit 60 NaCl, dann ein Gemisch von $40\,Al_2F_3.3\,NaF$ mit 60 NaCl, von welchen das erste sich unpassend erwies, während das zweite bei 800 bis 1100° hinreichend flüssig und doch kaum flüchtig ist. Um das elektrolytische Bad konstant zu erhalten, trägt man Fluoraluminium, in dem Maſse, wie sich dieses Salz zers., in das Gemisch nach, wobei sich dasselbe mit dem frei gewordenen Na-Salz verbindet. Auf diese Weise erleidet man einen Verlust an F, der äquivalent mit dem abgeschiedenen Al ist. Man vermeidet denselben, indem man in das Bad ein Gemenge von Aluminiumoxyd und Fluorid bringt, welches der Formel eines Oxyfluorids, $Al_2O_3.Al_2F_3$, entspricht. Vf. bespricht ferner noch einen Kunstgriff, durch welchen es möglich wird, die Wände des aus Guſseisen bestehenden elektrolytischen Gefäſses mit einer dünnen Schicht Aluminium zu bedecken, um dasselbe vor den korrodierenden Wirkungen des Bades zu schützen, sowie die Konstanten des elektrischen Stromes und des Elektrolyten. (Cr. **110**. 1190—93. [9/6.*].) SACHSSE.

A. Recoura, *Isomere Zustände des Chromsesquibromids.* Vf. hat kürzlich (**90**. II. 5) gezeigt, daſs ein Chrombromid, $Cr_2Br_3.12\,HO$, existiert, welches grüne Krystalle bildet und sich in W. mit grüner Farbe l., daſs aber diese Lsg. sehr unbeständig ist u. bald violett wird. Zur Darst. des nunmehr in dieser Lsg. verhandenen Bromids leitet man in die konzentrierte, aber nicht gesättigte Lsg. des grünen Chlorids in der Kälte einen Strom gasförmiger Bromwasserstoffsäure, bis die Fl. gesättigt ist und braun wird. Die Fl., welche dann einen sehr feinen Nd. enthält, wird mit der Luftpumpe über Glaswolle filtriert, u. der Nd. auf Platten von ungebranntem Porzellan in trockener Luft getrocknet. Das Prod. ist ein graublaues Pulver von derselben Zus. $Cr_2Br_3.12\,HO$ wie das grüne Prod. und wird vom Vf. als *blaues Sesquibromid* bezeichnet. Dasselbe in sehr hygroskopisch und in W. ll., unl. dagegen in A., in welchem sich das grüne Bromid l. Die Lsg. in W. ist mit beträchtlicher Wärmeentwickelung verknüpft, die für $Cr_2Br_3.12\,HO$ (blau, fest) + W. 14,35 Cal. beträgt. Dagegen entwickelt das grüne Bromid bei seiner Lsg. in W. nur 0,68 Cal. Die Lsgg. des violetten Bromids, erhalten durch Lsg. des aus violetten Chromoxydsalzen gefällten Chromoxydhydrats in HBr, u. die Lsgg., die durch Umwandlung des grünen Bromids in violettes erhalten werden, entwickeln beide bei Neutralisation mit Natron 21,6 Cal. und sind daher identisch.

Während die violette Lsg. des blauen Bromids vollständig beständig ist, verwandelt sich die Lsg. des grünen Bromids von selbst in kurzer Zeit in eine violette Lsg., welche mit der des blauen Bromids identisch ist, und diese Umwandlung wird von einer Entwickelung von 11,5 Cal. begleitet. Merkwürdigerweise entsteht aber bei der Umwandlung des festen grünen Bromids in festes blaues Bromid eine Wärmeabsorption von —2,17 Cal., eine Umkehrung, welche aus der groſsen Lösungswärme des festen blauen Bromids hervorgeht. Das grüne Bromid bildet also die beständigste

Form des festen Chromsesquibromids, während das blaue Bromid die beständigste Form in Lsg. ist. Es steht dies im Einklange mit allen beobachteten Thatsachen. Erwärmt man das blaue feste Bromid einige Zeit auf 100°, so verwandelt es sich ohne Änderung der Zus. und ohne Verlust von W. in das isomere grüne Bromid. Dieselbe Umwandlung scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder höchstens erst nach sehr langer Zeit einzutreten. Saugt man indes das wie oben beschrieben (durch Einleiten von HBr) dargestellte blaue Bromid nicht ganz vollständig ab, so daſs die Mutterlauge noch eine gewisse Menge grünes Bromid enthält, so findet man, daſs die Umwandlung des festen blauen in festes grünes Bromid sich von selbst in einigen Tagen vollzieht, verlockt, um so zu sagen, durch die geringe Menge von Krystallen des grünen Bromids, welche sich aus der Mutterlauge abscheiden. Überläſst man eine Lsg. des blauen Bromids der Krystallisation, so bilden sich zuerst blaue Nadeln, dann, wenn das W. fast vollständig verschwunden ist, treten auch grüne Krystalle auf, welche nach einer gewissen Zeit die ganze M. umwandeln. Überläſst man eine gesättigte Lsg. des grünen Bromids der Krystallisation, so bleibt sie grün u. setzt nach einiger Zeit grüne Krystalle ab. Überläſst man endlich eine Lsg. des grünen Bromids, versetzt mit Bromwasserstoff, sich selbst, so bleibt die Lsg. auf unbestimmte Zeit grün und geht nicht in Violett über, zweifellos, weil die HBr-Säure das Lösungswasser als Verbindungswasser zurückhält, und das Bromid sich verhält, als ob die Lsg. eine gesättigte wäre. (Cr. **110**. 1193—96. [9/6.*].) SACHSSE.

A. Gorgeu, *Manganige Säure.* Es scheint fast unmöglich, Mangandioxydhydrate mit genau dem der Formel MnO_2 entsprechenden O-Gehalte auf nassem Wege darzustellen. Häufig erhält man indes den theoretischen Wert bei der Darst. krystallisierter und wasserfreier Dioxyde aus Manganoxydulnitrat. Will man Dioxyde erhalten, in welchen die sauren Eigenschaften deutlich ausgeprägt sind, so ist der beste Weg, stark saure, verd. und k. Lsgg. von Manganoxydulnitrat oder von Permanganat anzuwenden. Der fein verteilte und stark wasserhaltige Nd. stellt die manganige Säure in ihrer aktivsten Form dar. Die manganige Säure rötet Lackmus und verbindet sich mit Basen, während das wasserfreie MnO_2 diese Eigenschaften für gewöhnlich nicht hat, sie aber erlangt, wenn man es mit Manganoxydulhydrat zusammenbringt. Man kann also die Mangandioxyde nicht in der strengsten Bedeutung des Wortes als indifferente Oxyde ansehen. (Cr. **110**. 1134—37. [2/6.*].) SACHSSE.

A. Joly, *Doppelchloride und Atomgewicht des Iridiums.* Das Metall, welches Vf. benutzte, war von DEVILLE u. DEBRAY dargestellt oder stammte von den zahlreichen Analysen irridiumhaltigen Platins ab, welche diese Gelehrten mit STAS ausführten. Das Metall war somit sorgfältig von anderen Platinmetallen u. namentlich von Ruthenium gereinigt. Das Metall wurde im fein verteilten Zustande mit Chlornatrium gemischt und im Chlorstrome erhitzt, und das erhaltene Natriumiridiumchlorid in das entsprechende Kalium- und Ammoniumsalz verwandelt. Die Iridiumdoppelsesquichloride wurden dargestellt, indem man in die Lsg. der Chloroiridate bei Ggw. eines Überschusses von festem Salz in der Wärme so lange H_2S einleitete, bis die Fl. die charakteristische olivengrüne Farbe annahm. Nach Abscheidung des Schwefels bewirkte der Zusatz von überschüssigem Alkalichlorid bei der Abkühlung einen Niederschlag der Salze im krystallisierten Zustande. Das *Doppelsesquichlorid von Iridium und Kalium* $IrCl_3 . 3KCl + 3H_2O$ wurde in quadratischen groſsen Krystallen erhalten, welche in dickeren Schichten dunkelbraun, in dünneren olivenfarbig aussehen. Das *Doppelchlorid von Iridium und Ammonium*, $IrCl_3 . 3NH_4Cl + H_2O$, bildet orthorhombische Prismen von derselben Farbe. Aus der Analyse beider Salze folgte im Mittel für das Atomgewicht des Iridiums die Zahl 192,75, die sich von dem von SEUBERT gefundenen Mittel 192,744 kaum entfernt.

Die Chloroiridite können durch Chlor oder Salpetersäure in Chloroiridate ver-

wandelt werden. Ersteres wendet man nur an, wenn man die Ggw. von Osmium fürchtet, welches durch längeres Kochen als Osmiumsäure entfernt wird. Bei Anwendung von Salpetersäure mischen sich den Chloroiridaten leicht N-haltige Verbb., z. B. $IrCl_3(NO)_2KCl$ bei. (Cr. **110**. 1131—34. [2/6.*].) SACHSSE.

G. Rousseau, *Bildung von Kupferoxychloriden.* Vf. hat die Zers. des Kupferchloridhydrates, CuCl.2HO, welches etwas über 100° in seinem Krystallwasser schm., zwischen 150—250° untersucht. Das feste Hydrat, mit etwas Marmor vermischt, wurde 48 Stunden in geschlossenen Röhren erhitzt, wobei sich ein Teil in ein neues, von dem Atacamit verschiedenes Oxychlorid verwandelte. Da die neue Verb. durch W. sehr veränderlich ist, so mufste das nicht umgewandelte Chlorid durch Behandlung mit sd. A. entfernt werden. Man erhält so gelblichgrüne Tafeln von der Zus. CuCl.CuO.HO. Die Ausbeute an dieser Verb. wächst rasch mit der Temperatur, ebenso die Gröfse der Krystalle. Bei 250° u. bei Ggw. von natürlichem Magnesiumcarbonat wurden bis 5 mm lange und 2 mm dicke Tafeln erhalten. Über 250° verliert das Oxychlorid, CuCl.CuO.HO, langsam sein W., ohne dafs die Krystalle in bezug auf Form und sonstiges Aussehen sich verändern. Bei dunkler Rotglut erleiden sie tiefe Zers. und schm. zu einer schwarzen Fl., welche unzweifelhaft aus CuCl mit CuO gemischt besteht.

In Berührung mit W. verlieren die Krystalle nach einigen Minuten ihre Durchsichtigkeit und nehmen hellgrüne Farbe an, gleichzeitig wird das W. durch HCl sauer. Dieser Entwickelung von HCl entspricht die Umwandlung des ursprünglichen Oxychlorids in Atacamit. Man sieht, dafs die Verb. CuCl.CuO.HO nur halb soviel W. enthält als der Atacamit, 3CuO.CuCl.4HO, und offenbar giebt die Hydratationswärme die zur Zers. notwendige Energie. Das bei 300° entwässerte Oxychlorid giebt ebenfalls Atacamit, sobald man es mit W. befeuchtet.

Vf. untersuchte weiter den Einfluſs der Verdünnung auf die Bildung des Oxychlorids, indem er dem Chlorid, CuCl.2HO, wachsende Mengen von W. beimischte. Er fand, dafs mit einer Fl. von der Zus. CuCl.4,5HO noch bei 100° das Oxychlorid, CuO.CuCl.HO, erhalten wird, dafs aber die Grenze, bei welcher die Bildung aufhört, sehr nahe und schon bei CuCl.5HO liegt. Mit Fll. höherer Verdünnung erhält man wieder das Oxychlorid, 3CuO.CuCl.4HO, u. zwar entstand bei dreitägigem Erhitzen auf 180—200° von CuCl.6HO krystallisierter Atacamit, dessen Krystalle sehr klein sind bei Ggw. von Marmor, von dem man aber sehr schöne u. mit den natürlichen übereinstimmende Krystalle erhält, wenn man den Marmor durch natürliches Magnesiumcarbonat ersetzt, welches viel langsamer angegriffen wird. (Cr. **110**. 1261 bis 1264. [16/6.*].) SACHSSE.

Ch. Astre, *Wismutkaliumjodide.* Durch Anwendung von Essigäther (vgl. **90**. I. 796) hat Vf. eine Anzahl neuer derartiger Verbindungen darstellen können. Zur Darstellung solcher Produkte wurde zunächst Wismutjodid auf nassem Wege dargestellt, in Essigäther gelöst und hierzu soviel feingepulvertes KJ gesetzt, dafs sich $(BJ_3)_2 6KJ$ bilden konnte. Nach längerem Schütteln wurde das unl. KJ abfiltriert und die Flüssigkeit der langsamen Verdampfung unterworfen. Es entstanden braune, quadratische Krystalle von der Formel $(BJ_3)_2 3KJ + 2H_2O$. Zwei Mol. KJ auf 3 Atome Jod mit einem Überschufs von Wismut wurden mit 50 ccm W. geschüttelt und das Gemenge an einem dunklen Orte zwei Monate sich selbst überlassen. Es bildeten sich Krystalle, welche durch Essigäther gereinigt wurden und die Zusammens. $(BJ_3)_2 6KJ$ hatten. Verreibt man 1 Mol. neutrales Witmutnitrat mit 4 Mol. KJ und 50 ccm W., so zeigt sich Temperaturerhöhung. Die halbflüssige M. giebt beim Verdampfen Krystalle, die mit Essigäther aufgenommen werden und aus dieser Lsg. in rubinroten Blättchen von der angegebenen Zus. erhalten werden. (Cr. **110**. 1137—39. [2/6.*].) SACHSSE.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. I. Die Wolframvanadate.* Vf. beginnt mit vorliegender Abhandlung eine Serie von Arbeiten, welche die Natur der sogenannten komplexen Säuren aufklären sollen. Neben der Analyse legt Vf. besonderen Wert auf die Synthese der Verbb. Die Kieselwolframiate Marignac's u. die Phosphorwolframiate Scheibler's werden analog der Darst. saurer Salze aus Wolframiaten u. Kieselsäure, bezw. Phosphorsäure hergestellt. Vf. geht von zwei Säuren aus, der Vanadinsäure u. Wolframsäure, welche beide aufser normalen Salzen saure zu bilden vermögen, u. läfst 1. Vanadinsäure auf normale, saure und metawolframsaure Salze, und 2. Wolframsäure auf normale oder saure Vanadate einwirken. Rosenheim hatte auf Veranlassung des Vf.'s (Diss. Berlin. 1888; A. **251**. 197; **90**. I. 620) die Einw. von Vanadinsäurehydrat auf Parawolframiate (Verhältnis von Base zu Säure wie 5 : 12) studiert, hierbei aber nur die Natur des einen der entstehenden Prodd. mit Sicherheit festgestellt. Neben gelbroten Salzen der allgemeinen Formel: $8R_2O.16WO_3.4V_2O_5.xH_2O$ (x = 57, 33 und 13) oder $8R_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + (x-9)$ aq. traten stets geringe Mengen von tiefgranatroten Prodd. auf. Das Rosenheim'sche Na-Salz stellte Vf. durch Einw. von Vanadinsäureanhydrid auf Natriumparawolframiat her u. fand die Zus. $2Na_2O.4WO_3.V_2O_5 + 14H_2O$, bezw. $2Na_2O.4WO_3.V_2O_5.2H_2O + 12$ aq., während Rosenheim die Formel $2Na_2O.4WO_3.V_2O_5 + 14^1/_4H_2O$ aufgestellt hatte, die er dem $^1/_4$ Mol. H_2O zu Liebe: $8Na_2O.16WO_3.4V_2O_5 + 57H_2O$, bezw. $8Na_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 48$ aq. schreibt. Vf. fand, dafs das Rosenheim'sche Salz nicht eine Doppelverb. von Natriummetawolframiat oder -tetrawolframiat u. normalem Vanadat, sondern vielmehr ein Doppelsalz von Natriumparawolframiat und Natriumtrivanadat repräsentiert, entsprechend der Formel: $6Na_2O.12WO_3.3V_2O_5 = 5Na_2O.12WO_3 + Na_2O.3V_2O_5$. Es gelang, das Salz synthetisch darzustellen aus 1 Mol. Natriumtrivanadat u. 1 Mol. Natriumparawolframiat, oder aus 1 Mol. Natriumparawolframiat, 1 Mol. Na_2CO_3 u. 3 Mol. Vanadinsäurehydrat oder endlich, wenn er 5 Mol. Na_2WO_4, 7 Mol. WO_3, 1 Mol. Na_2CO_3 u. 3 Mol. V_2O_5 oder 6 Mol. Na_2CO_3, 12 Mol. WO_3 u. 3 Mol. V_2O_5 auf einander einw. liefs. Auch bei Einw. von Metawolframiat auf normales Vanadat konnte Vf. das Rosenheim'sche Salz darst., jedoch nur als sekundäres Prod. neben mehreren anderen Salzen. Gegen die Auffassung als Doppelsalz in diesem Sinne sprechen die qualitativen Rkk. Nach den qualit. Rkk. sowohl, wie auch nach dem quantit. Verlaufe der Bildung des Rosenheim'schen Salzes soll als sekundäres Prod. Natriummetawolframiat entstehen, das jedoch farblos ist, während das zweite von Rosenheim nicht näher unters. Salz tiefgranatrote Farbe besitzt. Durch Überführung des Rückstandes in das Ba-Salz gelang es dem Vf., ein rubinrotes Salz: $3(BaO.4WO_3) + BaO.3V_2O_5 + 30$ aq., d. h. Bariummetawolframiat-Bariumtrivanadat darzustellen und durch eine Synthese des zweiten Rosenheim'schen Salzes einmal aus Natriummetawolframiat u. Natriumsesquivanadat (in überschüssiger Essigsäure), das andere Mal aus Natriummetawolframiat u. dem ersten Rosenheim'schen Salze nachzuweisen, dafs die Bildung des zweiten Salzes nachstehender Gleichung gemäfs erfolgt:

$$(5Na_2O.12WO_3 + Na_2O.3V_2O_5) + 3(Na_2O.4WO_3) = [3(Na_2O.4WO_3) + (Na_2O.3V_2O_5)] + 5Na_2O.12WO_3.$$

Die Rk. zwischen Natriumparawolframiat u. Vanadinsäure verläuft demgemäfs wie folgt:

$$3(5Na_2O.12WO_3) + 6V_2O_5 = 2(5Na_2O.12WO_3 + Na_2O.3V_2O_5) + 3(Na_2O.4WO_3).$$
$$(5Na_2O.12WO_3 + Na_2O.3V_2O_5) + 3(Na_2O.4WO_3) = 3(Na_2O.4WO_3 + Na_2O.3V_2O_5) + 5Na_2O.12WO_3.$$

Vf. unters. fernerhin das Verhalten von K-, NH_4- u. Ba-Parawolframiat gegen Vanadinsäure u. gelangte zu ganz analogen Resultaten wie beim Na-Salze.

K-Salze: 1. $6K_2O.12WO_3.3V_2O_5 + 24H_2O$; 2. $4K_2O.12WO_3.3V_2O_5 + 30H_2O$.

Oktaëdrisch wie das zweite Na-Salz. Entsteht am leichtesten durch Einw. konz. Lsgg. von Kaliummetawolframiat auf das erste K-Salz.

NH_4-*Salze.* 1. $2(NH_4)_2O.4WO_3.V_2O_5 + 3H_2O$. 2. $4(NH_4)_2O.12WO_3.3V_2O_5 + 30$ aq. Salz 2. tritt vorwiegend auf. NH_4-Parawolframiat zers. sich schon beim Kochen in Metawolframiat u. NH_3.

Ba-*Salze.* 1. $2BaO.4WO_3.V_2O_5 + 13H_2O$, hellgelb. 2. $4BaO.12WO_3.3V_2O_5 + 30$ aq., granatrot, oktaëdrisch. Bei der Umsetzung ist grofser Überschufs an $BaCl_2$ erforderlich, falls man vom ROSENHEIM'schen Na-Salze ausgeht. Wird synthetisch auch noch durch Einw. von konz. überschüssiger Ba-Metawolframiatlsg. auf eine stark essigsaure Lsg. eines sauren Kaliumvanadats erhalten.

Einw. der Vanadinsäure auf normale Wolframiate. Beim Kochen der wss. Lsg. des durch Schmelzen von 1 Mol. reiner Wolframsäure mit 1 Mol. Na_2CO_3 gewonnenen Natriumwolframiats mit Vanadinsäure löst sich letztere leicht auf, bis auf 1 Mol. des Na-Salzes $1^1/_6$ Mol. Vanadinsäure verbraucht sind. Es sind zwei Salze entstanden: Natriumsesquivanadat, $2Na_2O.3V_2O_5 + 15$ aq., zunächst krystallisierend, u. die Verb. $2Na_2O.3WO_3.2V_2O_5 + 20$ aq., die Vf. als Doppelsalz von Natriumtriwolframiat und Natriumdivanadat gemäfs der Formel: $Na_2O.3WO_3 + Na_2O.2V_2O_5 + 20$ aq. auffafst. Durch Behandlung der sirupösen Mutterlauge mit absol. A. erhielt Vf. ein Salz mit 6 aq. obiger Zus. Die Synthese des Salzes gelang durch direktes Zusammenbringen der Komponenten: $2Na_2CO_3 + 3WO_3 + 2V_2O_5$ oder $2Na_2WO_4 + WO_3 + 2V_2O_5$ oder $2Na_2V_2O_6 + 3WO_3$. Über den Chemismus der sehr verwickelten Rk. stellt Vf. eine Vermutung auf, was hier nur erwähnt werden kann.

Die Einw. der Vanadinsäure auf *normales Kaliumwolframiat* verläuft in ähnlicher Weise. Die Mutterlauge enthält vermutlich ein Doppelsalz:

$$2(K_2O.3WO_3) + 2K_2O.3V_2O_5 \text{ oder } 3(K_2O.2WO_3) + K_2O.3V_2O_5.$$

Jedenfalls verläuft die Rk. anders als bei den Parawolframiaten.

Einw. von Wolframsäure auf normale oder saure Vanadate. Stets treten die roten Metasalze neben mehr oder weniger sauren Vanadaten auf bei Anwendung von Alkalisalzen; die unl. Vanadate der Erdalkalien und Metalloxyde liefern ein unl. Wolframiat u. ROSENHEIM'sche Salze.

Einw. saurer Wolframiate auf normale Vanadate. Wolframiat entzieht dem Vanadat die Basis, u. die Rk. geht bis zur Bildung von Natriumdiwolframiat, das sich mit Natriumsesquivanadat zu einem neuen intensiv rotgefärbten, vorzüglich krystallisierenden Doppelsalze:

$$5Na_2O.6WO_3.3V_2O_5 + 36H_2O \text{ oder } 3(Na_2O.WO_3) + 2Na_2O.3V_2O_5 + 36 \text{ aq.}$$

vereinigt. Das Salz konnte synthetisch auf sehr verschiedenem Wege erhalten, auch aus ROSENHEIM'schem Salze durch blofses Schmelzen dargest. werden.

Darst. sogen. Vanadinwolframsäure. Durch Zers. der aus 12 Mol. $BaO.WO_3$ u. 3 Mol. $BaO.V_2O_5$ oder 1 Mol. $5BaO.12WO_3$ u. 3 Mol. $BaO.V_2O_5$ erhaltenen Verbb. mittels H_2SO_4 konnten bisweilen durch Verdampfen der Ba-freien Lsgg. gummiartige MM. gewonnen werden ($WO_3 : V_2O_5 = 4 : 1$), Vf. hält diese jedoch nur für Gemenge von Metawolframsäure u. Vanadinsäure.

Vf. resumiert die Ergebnisse seiner Unterss. dahin, dafs bei der Einw. von Vandinsäure auf die Salze der verschiedenen Sättigungsstufen der Wolframsäure neue Salze entstehen, u. dafs nur aus Metawolframiaten u. Vanadinsäure keine saureren Prodd. erhalten werden. Ganz analog, wie z. B. verd. H_2SO_4 auf NaH_2PO_4 nicht, auf Na_2HPO_4 unter Bildung von NaH_2PO_4 u. Na_2SO_4 einw., auf Na_3PO_4 unter Bildung von NaH_2PO_4 werden auch bei der erörterten Körperklasse, je nach der Natur der angewendeten Salze, verschiedenartige Verbb. gebildet, die sich jedoch zu Doppelverbb. vereinigen. Dies ist auch bei anderen Körpern der Fall. Durch Einw. von H_2SO_4 auf KJO_3 entsteht zunächst Kaliumtrijodat, sodann ein Doppelsalz:

$H_2KJ_2O_8 + 6KHSO_4$, aus Kaliumdijodat u. HCl ein Doppelsalz: $KHJ_2O_6 + 6KCl$. Die vom Vf. unters. Verbb. sind demnach nicht Salze komplexer Säuren, sondern Doppelsalze der betr. Säuren. (B. **23**. 1505—30. 9/6. [5.] Berlin. II. Chem. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.* II:

C. Friedheim u. **M. Szamatólski**, *Die sogen. Phosphorvanadinsäure und ihre Salze.* Über Verbb. der Phosphorsäure u. Vanadinsäure u. beider Körper mit Basen lagen bisher sich zum Teil widersprechende Angaben von BERZELIUS, DITTE und GIBBS vor. Die Vff. unterscheiden gelbgefärbte, körnige, undeutlich krystallisierende Körper, deren Alkaliverbb. in W. meist wl. und nur unter Zers. l. sind, die sie *Luteoverbb.* nennen, u. tiefdunkelrot gefärbte Körper, deren Alkaliverbb. in W. gut l. sind u. leicht krystallisieren, welche sie als *Purpureoverbb.* bezeichnen.

Luteoverbb. entstehen: 1. aus Phosphorsäure u. Vanadinsäure; 2. aus Phosphaten u. Vanadaten bei Ggw. kleiner Mengen von Säure; 3. aus Phosphaten u. Vanadinsäure; 4. aus Vanadaten u. Phosphorsäuren, wenn beinahe auf K. erwärmt, bezw. die entstandene Lag. eingedampft wird. — Durch Anrühren von gerösteter Vanadinsäure mit sirupöser Phosphorsäure u. 12 std. Stehen oder kurzes Erhitzen des Breies, Lösen mit W. etc. erhielten die Vff. die Verb. $P_2O_5.V_2O_5.2H_2O + 9$ aq. in goldgelben Flittern. Andere Verbb. konnten nicht erhalten werden. Aus Ammonvanadat u. Phosphorsäure in Gestalt von Ammonphosphat u. wenig HNO_3 entstand das Salz: $(NH_4)_2O.V_2O_5.P_2O_5 + 3$ aq., aus Ammonvanadat u. verd. Phosphorsäure dagegen: $(NH_4)_2O.V_2O_5.P_2O_5 + 7$ aq. Von K-Salzen konnte nur das Salz $K_2O.V_2O_5.P_2O_5 + 7$ aq. analog dem zweiten NH_4-Salze dargest. werden. Na- u. Ag-Salze wurden nicht erhalten. Die Luteoverbb. sind wl. in W., mit gelber Farbe, u. gehen beim Erwärmen in die Purpureoverbb. über. Säuren u. Alkalien wirken stark zers. ein.

Purpureoverbb. Entstehen, wenn man 1. Vanadinsäure in phosphorsauren Alkalien löst; 2. Phosphorsäure zu vanadinsauren Alkalien setzt, es jedoch vermeidet, die Lagg. auf höhere Temperaturen zu erhitzen. — Eine nur beide Säuren enthaltende Verb. konnte nicht dargest. werden, dagegen Alkaliverbb. der allgemeinen Formel: $7R_2O.12V_2O_5.P_2O_5 + 26$ aq. Die GIBBS'sche freie rote Säure erwies sich ebenso wie das DITTE'sche rote Ammonsalz als identisch mit dem Ammonsalz der Vff.

Die zuerst erwähnte Verb. $P_2O_5.V_2O_5 + 2H_2O$ faßt Vf., wie schon BERZELIUS die von ihm dargest. Verb. $V_2O_5.3P_2O_5$ als phosphorsaure Vanadinsäure ansprach, als Vanadiumphosphat folgender Konstitution auf: $2PO{<}\overset{(OH)_2}{O(O_2V)} = P_2O_5.V_2O_5 + 2H_2O$.

Die Vanadinsäure tritt nur als schwache Basis Phosphorsäure gegenüber auf, ähnlich wie NH_4, das zwar die Verb. $(NH_4)_2HPO_4$ eingeht, jedoch verliert diese Verb. schon beim Liegen an der Luft 1 Mol. NH_4 u. bildet dann die dem Vanadiumphosphat ganz analoge beständige Verb. $(NH_4)H_2PO_4$. Die Verbb. $R_2O.2V_2O_5.P_2O_5$ sind dementsprechend nicht als Salze einer komplexen Säure, sondern als Doppelverbb. von Vanadiumphosphaten mit Alkalivanadaten: $R_2O.2V_2O_5.P_2O_5 = R_2O.V_2O_5 + V_2O_5.P_2O_5$ anzusprechen u. die Purpureoverbb. als Doppelverbb. von saurem Phosphat u. saurem Vanadat aufzufassen:

$$7R_2O.P_2O_5.12V_2O_5 + x\,aq. = 2R_2O.H_2O.P_2O_5 + 5R_2O.12V_2O_5 + (x-1)\,aq.$$

Wie die Vff. in einer Fußnote bemerken, hat die von SCHMITZ-DUMONT angestellte Unters. der BERZELIUS'schen u. FERNANDEZ'schen Arsenvanadinsäure zu den nämlichen, der neuen Anschauung günstigen Ergebnissen geführt. (B. **23**. 1530—35. 9/6. [5.] Berlin. II. Chem. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

H. Sachse, *Über die geometrischen Isomerieen der Hexamethylenderivate.* Die leichte Umlagerung der maleïnoiden Hexahydromellithsäure in die fumaroide, event. die Nichtbild. der aufserdem möglichen Formen bei dieser Umwandlung glaubt Vf. durch Annahmen über die Konfiguration des Hexamethylens zu erklären. Eine auszugsweise Mitt. ist nicht möglich, besonders da die Ausführungen des Vf's. ohne Modell kaum verständlich sind. (B. **23**. 1363—70. 9/6. [12/4.] Berlin.) WAGNER.

Gaetano Magnanini, *Über das Verhalten des Mannits gegen Borsäure.* VIGNON (Cr. **78**. 148) hatte beobachtet, dafs bei Anwesenheit von Borax eine wss. Lsg. von Mannit das polarisierte Licht stark rechts dreht, und diese Erscheinung beruht nach BOUCHARDAT (Cr. **80**. 120) auf der Thatsache, dafs in der Lsg. eine Verb. besteht, welche diese Drehung bewirkt. Nach D. KLEIN (Cr. **86**. 826 u. **99**. 144) zeigt Borax ein eigentümliches Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur gegen mehrwertige Alkohole: Behandelt man eine wss. Lsg. von Borax mit einer wss. Lsg. von Erythrit, Dulcit, Lävulose oder Glykose, so erhält man Lsgg., welche saure Reaktion geben, mit NaH_2CO_3 CO_2 entwickeln u. freie Borsäure enthalten (SENIER u. LOWE, Jahrb. 1878, 524); verd. man mit viel W., so verschwindet die saure Reaktion. Diese Erscheinungen können nach KLEIN dadurch erklärt werden, dafs man die Existenz von sauren Estern annimmt, welche zu ihrer Neutralisation eine gröfsere Menge Alkali als die im Borax enthaltene beanspruchen. Ferner wird die Löslichkeit von Dulcit in W. durch Zusatz von Borax stark erhöht, saurer borsaurer Kalk ist löslich in einer Mannitlösung (BOUCHARDAT l. c.) und Dulcit wie Mannit erhöhen die sauren Eigenschaften einer Borsäurelsg. W. K. DUNSTAN (Jahrb. 1882. 647 u. 1883. 858), der sich mit ähnlichen Dingen beschäftigt hat, nimmt in diesen Lsgg. die Existenz von sauren Borsäureestern für jeden A. an, ohne diese Annahme mit analytischen Resultaten zu stützen; auch KLEIN (c.) behauptet das gleiche; ihm gelang es, durch Behandeln mit Alkohol aus der Lsg. von Bariumdiborat in Mannit zwei nicht krystallisierbare Salze zu erhalten, welche jedoch nicht viel über die Konstitution der obenerwähnten Lsg. aussagen. Vf. hat nun einige Versuche angestellt, welche die Verhältnisse in bezug auf Mannit klar legen. Er hat die elektrische Leitfähigkeit von Borsäurelösungen, denen verschiedene Mengen Mannit zugesetzt waren, untersucht. Hierzu bediente er sich der bekannten KOHLRAUSCH'schen Methode und folgte der von OSTWALD gegebenen Anleitung. (ZP. II. 561.) (RAL. **6**. 260—66. April.) LE BLANC.

Gaetano Magnanini, *Über die elektrische Leitfähigkeit wässeriger Borsäurelösungen bei Gegenwart von Mannit.* (S. vor. Ref.) Das Resultat der Unters. der elektrischen Leitfähigkeiten war folgendes: In wss. Lsgg., welche Mannit und Borsäure gemeinsam enthalten, existiert eine Verb. (die Hypothese von der Existenz mehrerer Verb. in der Lsg. ist nicht im Einklang mit der Einfachheit der gefundenen Verhältnisse) bestehend aus drei Mol. Borsäure und einem Mol. Mannit; diese Verb. besteht nur bei Vorhandensein ihrer Zersetzungsprodukte und wird durch Wasser dissociert. Ihre Menge ist bei konstanter Temp. eine Funktion des Volums und der gelösten Menge von Borsäure und Mannit und wird in bezug auf diese beiden Substanzen nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts bestimmt in der Weise, dafs, wenn verschiedene Mengen von Borsäure und Mannit in einem gewissen Volum gelöst sind, auch die elektrische Leitfähigkeit der Lsg. nach denselben Gesetzen bestimmt ist. — Dieses Resultat ist um so interessanter, als es eine neue Anwendung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen zum Studium ihrer Konstitution zeigt. Viele andere Substanzen, welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten, erhöhen eben-

falls die elektrische Leitfähigkeit von Borsäurelsgg., wenn auch nicht in so beträchtlichem Maße. Eigentümlich scheint das Verhalten des Dulcits zu sein, bei dem einfache Verhältnisse nicht vorliegen. (RAL. 6. 411—16. Mai.) LE BLANC.

F. S. Kipping, *Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren.* (JCh. 57. 532—40; C. 90. I, 961.) ARENDT.

S. Reformatzky, *Trimethylessigsäure.* Vor einiger Zeit (90. I. 581) haben MEYER u. AUWERS gezeigt, daß die beiden isomeren Säuren von der Formel $C_8H_{14}O_4$, welche HELL bei der Einw. von molekularem Silber auf α-Bromisobuttersäureester erhalten hatte, verschiedene Struktur besitzen. Während die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure als Tetramethylbernsteinsäure erkannt wurde, ergab sich für die nicht flüchtige Säure die Konstitution einer α-Trimethylglutarsäure. Um diese letztere Thatsache ganz sicher zu stellen, schien es erwünscht, die α-Trimethylglutarsäure synthetisch darzustellen, wozu die Einw. von Monobromtrimethylessigsäureester auf Natriummonomethylmalonsäureester geeignet erschien, da der so entstandene Tricarbonsäureester durch Verseifung und Abspaltung von 1 Mol. CO_2 die gewünschte Säure liefern soll. Die erste Aufgabe war somit, die noch nicht bekannte Monobromtrimethylessigsäure darzustellen, wobei sich indessen zeigte, daß die Trimethylessigsäure überhaupt nicht ohne Zers. bromierbar ist. Das Resultat scheint von Interesse in Rücksicht auf die Unterss. über die Strukturbestimmung aliphatischer Säuren durch Bromierung, mit welchen AUWERS zur Zeit beschäftigt ist, u. läßt die Bromierung als eine Methode zur Ermittelung von α-Wasserstoffatomen in besonders günstigem Lichte erscheinen. Die Aufgabe, welche Vf. sich gestellt hatte, konnte somit nicht erreicht werden, und er beschränkt sich daher auf eine kurze Beschreibung seiner Bromierungsversuche. (B. 23. 1594—98. 9/6. Heidelberg, Laborat. d. Univers.) SACHSSE.

Eugen Reisse, *Über die Zersetzungsprodukte der Natriumsalze der gechlorten Milchsäuren.* Die Natriumsalze der in der β-Stellung gechlorten Milchsäuren erleiden wie die der meisten β-halogensubstituierten Fettsäuren beim Kochen der wss. Lsg. einen Zerfall in Natriumhaloid, CO_2 und eine ungesättigte Verb. $CH_2Cl_{(2-a)}$—$CH.OH$, welche in einen gesättigten Aldehyd der Formel $CH_2Cl_{(3-a)}$—CHO umgewandelt wird. Diese Spaltung findet am leichtesten bei dem *trichlormilchsauren Natrium* statt, dessen wss. Lsg. sich langsam bei 65°, schnell bei 75—80° nach der Gleichung: $CCl_3-CH.OH-CO_2Na = NaCl + CO_2 + CCl_2$—$CH.OH = CHCl_2-CHO$ zersetzt. Die Anwesenheit von Dichloraldehyd wurde bewiesen: a) durch Überführung in Dichloressigsäure; b) durch Darstellung des Glyoxims HO.N—CH—CH—N.OH (F. 173°, weiß, krystallinisch) mittels Hydroxylamin; c) durch direkte Herstellung von Dichlormilchsäure, $CHCl_2.CH(OH).CO_2H$ (F. 76—77°, zerfließliche Tafeln aus Ä.) aus dem Dichloraldehyd durch Behandeln mit Blausäure und Salzsäure (einige Stunden) nach eintägigem Stehen und Ausschütteln mit Ä. (GRIMAUX u. ADAM, BPar. 34. 29). — Der am besten durch obige Zersetzung des trichlormilchsauren Natriums dargestellte Dichloraldehyd braucht zur Gewinnung der Dichlormilchsäure nicht erst gereinigt zu werden, sondern es genügt ein direkter Zusatz überschüssiger wss. Blausäure und starker Salzsäure zu der durch Erhitzen der konz. Lsg. von trichlormilchsaurem Natrium erhaltenen Fl. Die aus Ä. gewonnene Dichlormilchsäure, mit Natriumcarbonat neutralisiert, wird erst bei 95° träge, lebhafter über freiem Feuer zersetzt, wobei neben Kochsalz und CO_2 Monochloraldehyd CH_2Cl—CHO nach der Gleichung:

$$CHCl_2-CH.OH-CO_2Na = NaCl + CO_2 + CHCl$$—$$CHOH \text{ oder } CH_2Cl-CHO$$

gebildet werden. Letzterer wurde zum Nachweis in Monochloressigsäure (mittels Silberoxydes) und in Monochlormilchsäure, $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (F. 77°, schneeweiße Blättchen aus Bzl., mittels Blausäure und Salzsäure nach E. FRANK, A. 206. 344)

übergeführt. — Das monomilchsaure Natrium zersetzt sich bei 95°, besser beim Sieden über freiem Feuer noch langsamer als das dichlormilchsaure Salz in Chlornatrium, CO_2 und Äthylaldehyd nach der Gleichung: $CH_2Cl—CH.OH—CO_2Na = NaCl + CO_2 + CH_2{=}CH.OH$ oder $CH_3—CHO$, und erklärt sich die verschiedene Zersetzbarkeit durch die geometrischen Lagerungsverhältnisse der Atome. Die drei Konfigurationen der Trichlormilchsäure sind gleich geeignet, Chlormetall zu bilden und CO_2 austreten zu lassen, während die Dichlormilchsäure nur in zwei, die Monochlormilchsäure nur in einer Konfiguration Chlorwasserstoff abzuspalten vermag. (A. **257**. 331—38. 12/5. [13/3.] Leipzig. chem. Lab. v. Prof. J. Wislicenus.) Wachter.

C. A. Bischoff, *Über Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäure.* Es hat sich herausgestellt, besonders unter Benutzung der elektrischen Leitfähigkeit, daß die *Trimethylbernsteinsäure* (**90**. I. 753) mit *s-Dimethylglutarsäure* (vgl. Auwers & Jackson im nächsten Heft) identisch ist. Überhaupt dürften alle analog erhaltenen trisubstituierten Bernsteinsäuren Glutarsäuren sein. Die merkwürdige Isomerie der Äthyldimethylbernsteinsäuren (**90**. I. 750) wird dadurch leicht erklärlich, und der Einfluß der Raumerfüllung, wie er des Verfasser's Dynamoisomerie zu Grunde liegt, wird hier gegenstandslos. Jedoch glaubt ihn Vf. verwerten zu können, um die Bild. von Glutarsäuren an Stelle von Bernsteinsäuren zu erklären. (B. **23**. 1464—68. 9/6. [24/5.] Riga. Lab. d. balt. Polyt.) Wagner.

Jacques Bertoni, *Zwei neue Salpetersäurebutyläther.* Vf. hat die Salpetersäureäther des normalen u. des sekundären Butylalkohols dargestellt. Der normale A. durch Gärung von Glycerin von Kahlbaum dargestellt, wurde in kleinen Portionen in ein Gemisch von 2 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure u. 1 Vol.-Tl. Salpetersäure, D. 1,4 gebracht u. für Abkühlung gesorgt. Nach Vollendung der Rk. überläßt man das Gemisch kurze Zeit sich selbst u. gießt dann über Eis aus. Es erscheint an der Oberfläche eine ölige Schicht, die bei Zusatz von W. zu Boden sinkt. Der gesammelte Ä. wird mit verd. Sodalsg. u. mit W. gewaschen u. schließlich mittels Calciumnitrat getrocknet. Der *Salpetersäureäther des normalen Butylalkohols* ist eine farblose Fl. von angenehmem Geruche, an den des Salpetersäureäthyläthers in dieser Beziehung erinnernd, unl. in W., l. in A., Ä. etc., K. 136°, D_0. 1,048, bei unvorsichtigem Erhitzen detonierend, Formel: $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NO_3$. Der *Salpetersäureäther des sekundären Butylalkohols* wurde in derselben Weise dargestellt, doch ist die Darstellung schwieriger u. verlangt langsame Anwendung kleinerer Portionen, niedrige Temperatur u. fortgesetztes Umrühren. Der Ä. ist ebenfalls eine farblose Fl. von angenehmem Geruche, unl. in W., l. in A., CS_2 etc. Er zers. sich leichter als seine Isomeren durch Schwefelwasserstoff, unter Absatz von Schwefel, durch Eisenvitriol und Schwefelsäure. K. 124°, D_0. 1,0382, über dem K. explosiv. Formel: $CH_3.CH(NO_3).CH_2.CH_3$. (AGen. [3.] **23**. 423—29. Mai. Livorno.) Sachsse.

Theodor Peters, *Über das Verhalten der alkylsubstituierten Acetessigester gegen wässeriges Ammoniak.* Nach den Beobachtungen Geuther's (ZJen. **2**. 404) bei Äthylacetessigester und nach den Unterss. des Vf's. wirkt konz. wss. Ammoniak auf die Alkylacetessigester im allgemeinen so, daß einerseits unter Austritt von W. die *Ester der α-Alkyl-β-amidocrotonsäuren* (ll. in A. u. Ä., unl. in W.) entstehen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CHR' \\ CO_2R'' \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ C—NH_2 \\ CR' \\ CO_2R'' \end{matrix} + H_2O,$$

andererseits die *Amide der Alkylacetessigsäuren* (meist ll. in W. und A., wl. in A.) neben A. gebildet werden:

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CHR'\\CO_2R''\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}CH_3\\CO\\CHR'\\CO.NH_2\end{matrix} + HOR''.$$

In Übereinstimmung hiermit erhält man, entgegen den Angaben von BRANDES (ZJen. 3. 25) aus Äthylacetessigsäuremethylester in der zweiten Rk. das *Amid der Äthylacetessigsäure*, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$ (F. 95—96°, farblose, krystallinische, geruchlose Verb.) unter Austritt von Methylalkohol.

Vf. erhielt folgende Verbb.:

Aus	das *Amid*:	den *Amidocrotonsäureester*:
$CH_3.CO.CH(CH_3).CO.OC_2H_5$	$CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH_2$ (F. 73°, farblose Nadeln)	$CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (F. 53°, Blättchen)
$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2CH_3$ (K. 182°, korr. 186°), aus Acetessigsäuremethylester, Na (1 At.), absol. Methylalkohol (15fache Menge) u. C_2H_5J	$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CONH_2$ (F. 96°, weiße, geruchlose Nadeln)	$CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO_2.CH_3$ (F. 36°, farblose, krystallin. Masse)
$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$	$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.NH_2$ (F. 96°, farblose Nadeln)	$CH_3.C(NH_2):C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (F. 60°, tafelf. Krystalle)
$CH_3.CO.CH(C_4H_9).CO_2C_2H_5$ (K. 217—218°, Isobutylacetessigester	$CH_3.CO.CH(C_4H_9).CONH_2$ (F. 88°, Nadeln, nicht analysiert)	$CH_3.C(NH_2):C(C_4H_9).CO_2.C_2H_5$ (F. 41—42°, nicht analysiert)
$CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$ (Isamylacetessigsäureäthylester)	$CH_3.CO.CH(C_5H_{11}).CO.NH_2$ F. 129°.	$CH_3.C(NH_2):C(C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$ (F. 50°, Täfelchen), α-Isamyl-β-amidocrotonsäureester.

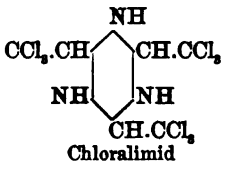
Sowohl wss. als auch trockenes Ammoniak wirken auf Diäthylacetessigester nicht ein (s. CONRAD u. EPSTEIN **88**. 94). Trockenes Ammoniakgas wirkt auf die Alkylacetessigester nur unter Bild. der α-Alkyl-β-amidocrotonsäureester. (A. **257**. 339 bis 353. 12/5. [13/3.] Leipzig. Chem. Lab. von Prof. J. WISLICENUS.) WACHTER.

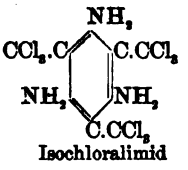
Theodor Peters, *Über die Einwirkung von Alkoholen auf die Acetessigester.* Die Beobachtung, daß Acetessigsäuremethylester in äthylalkohol. Lsg. durch Natriumäthylat und Jodäthyl vollständig in Äthylacetessigsäureäthylester umgewandelt wird, veranlaßte Vf., diese Verdrängungserscheinung eines Alkoholradikals aus einem Ester durch das Radikal eines anderen A. in der Acetessigestergruppe näher zu studieren. Resultate: Acetessigsäureäthylester und Äthylacetessigsäureäthylester werden beim bloßen Stehen (drei Wochen) oder rascher durch Erhitzen (Wasserbad, zwei Tage) mit der 5fachen Menge von Methyl- u. Isamylalkohol, in denen vorher eine geringe Menge von Natrium (0,5 g auf 150 g A. u. 30 g des Esters) gel. ist, vollständig in *Acetessigsäuremethylester*, $CH_3.CO.CH_2.CO_2.CH_3$ (K. 167—168° unkorr.), *Äthylacetessigsäuremethylester*, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.CH_3$ (K. 180—184° unkorr.), *Acetessigsäureisamylester*, $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_5H_{11}$ (K. 217—219° unkorr., M. CONRAD, A. **186**. 229), *Äthylacetessigsäureisamylester*, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_5H_{11}$ (K. 226—230°, unkorr., 5lige Fl.) umgewandelt. Isobutylalkohol liefert beim Erwärmen mit obigen Estern unter denselben Bedingungen *Acetessigsäureisobutylester*, $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_4H_9$ (K. 198—202°, auch bei dreiwöchigem Stehen erhalten), und *Äthylacetessigsäureisobutylester*, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_4H_9$ (K. 211—215° unkorr.). Auch bei Ab-

wesenheit von Natrium wird Acetessigsäureäthylester durch Isobutyl- u. Isamylalkohol in Acetessigsäure-, Isobutyl- u. Isamylester umgesetzt, namentlich, wenn man die Alkohole in noch etwas gröfserem Überschusse anwendet und längere Zeit am Rückfluſskühler kocht. Methylalkohol wirkt bei Abwesenheit von Natrium auf Acetessig- u. Äthylacetessigsäureäthylester nicht ein. Bei Abwesenheit von Natrium wurden die Produkte durch unmittelbare fraktionierte Destillation abgeschieden, bei Anwesenheit von Natrium wurde mit Ä. verd., mit W. geschüttelt und die von Natriumverbb. befreite Fl. über entwässertem Glaubersalze getrocknet und rektifiziert. Die Ausbeuten sind sehr gut, und das Verfahren billiger und bequemer, als das gebräuchliche. Zu bemerken ist, daſs ähnliche Verdrängungen eines Alkoholradikals vereinzelt wiederholt beobachtet sind, und daſs nach TH. PURDIE (**87**. 781) die Umsetzungen zwischen Säureestern u. fremden Alkoholen bei Ggw. einer geringen Menge Natriumalkylat eine allgemein gültige Rk. zu sein scheint. (A. **257**. 353—58. 12/5. [13/3.] Leipzig. Chem. Lab. v. Prof. J. WISLICENUS.) WACHTER.

Béhal und **Choay**, *Chloralimid*. Vff. haben ihre Studien über das Chloralammoniak (vgl. **90**. I. 104) fortgesetzt u. dabei zwei isomere Chloralimide erhalten. Man mischt 500 g Chloralammoniak mit 200 g wasserfreiem Chloral u. destilliert auf dem Wasserbade, bis 100 g Chlf. übergegangen sind. Von diesem Augenblicke an setzt man die Destillation auf dem Wasserbade im luftleeren Raume fort, solange noch etwas übergeht. Der Rückstand in dem Kolben wird mit seinem Gewichte 95 grädigem A. erhitzt u. dann 24 Stdn. erkalten gelassen. Die M. wird abgesaugt, die sirupöse M., welche abläuft, enthält das *Isochloralimid*, die krystallisierte M. auf dem Filter das Chloralimid. Erstere versetzt man mit A. u. W., bis ein Nd. entsteht, den man 7—8 Tage sich selbst überläſst. Der krystallinische Körper wird dann aus sd. A. umkrystallisiert. Der F. der reinen Substanz liegt zwischen 103 u. 104°, ihre Zus. ist die des Chloralimids, die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT's Methode weist sowohl für das Chloralimid als für das in Rede stehende Isomere desselben auf die dreifache Molekülgröfse von der gewöhnlich angenommenen (C_2H_2ClN) hin.

Das Isochloralimid ist in allen organischen Lösungsmitteln löslicher als sein Isomeres, Mineralsäuren zers. es in der Kälte in NH_3 u. in Chloral, ebenso entsteht mit Platinchlorid Chlorplatinammonium. Durch Basen wird die Substanz ebenfalls zers. Erhitzt man Isochloralimid 48 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur mit Jodmethyl, so zeigt der Rückstand nach Verjagung des Lösungsmittels den F. 169° u. die Eigenschaften des Chloralimids. Versetzt man umgekehrt die Lsg. des Chloralimids in Chlf. mit 3 Mol. Brom, so beobachtet man, daſs der Rückstand nach Reinigung den F. 104° und die Eigenschaften des Isochloralimids hat. Säurechloride reagieren auf beide Körper u. geben dieselben Derivate. Die Formeln, welche die Konstitution beider Verbb. ausdrücken, sind die beistehenden. Das Chloralimid würde nach der Nomenklatur von BOUVEAULT die Bezeichnung *Tertrichloromethyltriazidin* 1.3.5 annehmen. Das Isochloralimid besitzt N-Atome mit fünfatomiger Funktion und würde den Namen *Tertrichloromethyltriazidinium* tragen müssen. (Cr. **110**. 1270—73. [16/6.*].) SACHSSE.


Chloralimid


Isochloralimid

T. E. Thorpe und **Barker North**, *Diäthylphosphorige Säure*. Durch tropfenweise Zufügung von A. zu Phosphortrioxyd in einem gut gekühlten Gefäſse wurde *diäthylphosphorige Säure* erhalten; es ist eine farblose, leicht bewegliche Fl. von

lauchartigem, durchdringendem Geruche. Ihr Dampf ist giftig, u. kleine Mengen davon bewirken Kopfschmerz u. Schnupfen. $D^{15,5}_4$. 1,0749, K. 184—185°. Durch W. wird die Säure in A. u. phosphorige Säure zers., durch Brom in Bromäthyl u. Metaphosphorsäure. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 272. 6/6.) BODLÄNDER.

M. Dennstedt, *Über die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.* Bestimmung des Molekulargewichtes nach RAOULT-BECKMANN zeigte, daſs die Formel des Acetonpyrrols zu verdoppeln ist (vergl. 630 und 1346.)

Für das Zersetzungsprod. des Acetonpyrrols, $C_{10}H_{13}N$, wird vermutet, daſs es *Mesitylpyrrol* ist.

Unter den erwähnten Zersetzungsprodukten findet sich noch eine hochsd. Base, K. 300—305°, welche durch Sn u. HCl in alkoh. Lsg. zur Verb. $C_{18}H_{19}N$ reduziert wird. Diese wird als Phoronpyrrolin, die ursprüngliche Base als *Phoronpyrrol* betrachtet. Das oben erwähnte Mesitylpyrrol läſst sich ebenfalls reduzieren, das Prod. ist noch nicht untersucht.

Phoronpyrrolin, $C_{18}H_{19}N$, K. 274°, Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}N.HCl$, Nadeln aus A. od. W., F. 227—228°, $C_{18}H_{19}N.HCl.SnCl_2$, F. 170°. (B. **23**. 1370—74. 9/6. [13/5.].) WG.

Julius Tafel und **Adolf Neugebauer**, *Über Dimethylpyrrolidin und Diamidohexan* (vergl. **89**. II. 447). Es werden folgende Verbb. beschrieben: *Diamidohexansalze*, Chlorhydrat, $C_6H_{16}N_2.2HCl$, zwl. in A., Nadeln; $(C_6H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$, Blätter aus h. A., swl. in A., $C_6H_{16}N_2.2HAuCl_4$, goldgelbe Prismen, ll. in A., Carbonat, $C_7H_{16}N_2O_2$, ll. in k. W., weniger in A., nicht in Ä.; *2-5-Dimethylpyrrolidinchlorhydrat*, $C_6H_{14}NCl$, Nadeln, F. 188—190°, Nitrosodimethylpyrrolidin, $C_6H_{12}N_2O$, Öl, leichter als W., zwl. in k. W.; *Dimethylpyrrolidintetraxon*, $C_{12}H_{24}N_4$, F. 43°, ll. in A., Ä., Bzl., Lg., Chlf.; *1,2,5-Trimethylpyrrolidin*, $C_7H_{15}N$, K_{760}. 115—116°, Öl, wl. in W., $C_7H_{15}N.ClH$, Prismen aus A. durch Ä.; *Trimethylpyrrolidinjodmethylat*, $C_8H_{18}NJ$, Prismen aus h. A., F. 255—256°, zwl. in w. A., ll. in W.; *Tetramethylpyrrolidin* (2,4-Dimethylamido-4,5-Hexylen) wurde nicht rein erhalten; das *Tetramethylpyrrolidinjodmethylat*, $C_9H_{20}NJ$, hat F. 67°. (B. **23**. 1544—50. 9/6. [24/5.] Würzburg. Univ.-Laborat.) WAGNER.

G. Flourens, *Verzuckerung von Stärke durch Säuren.* Nach Ansicht verschiedener Forscher bilden sich dabei verschiedene Dextrine, die dann durch die Zwischenstufe der Maltose hindurch in Dextrose übergehen. Nach den Verss. des Vf's. entsteht dabei nur ein einziges Dextrin, welches sich durch sein hohes, dem der l. Stärke naheliegendes Rotationsvermögen auszeichnet. Auch Maltose ist unter den Verzuckerungsprodukten nicht vorhanden. (Cr. **110**. 1204—6. [9/6.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Isomere Inosite und ihre Umwandlungswärme.* Nach den Unterss. von MAQUENNE, TANRET u. VILLIERS (vergl. **90**. I. 112. 157. 425) weiſs man, daſs der Inosit in verschiedenen isomeren Formen bestehen kann, deren Verhältnisse denen der Weinsäure ganz entsprechend sind. Es bestehen zwei Inosite mit gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen, welche sich zu einer inaktiven Form (Racemoinosit, der Traubensäure entsprechend) vereinigen können, und auſserdem kannt man noch eine inaktive, nicht spaltbare Form. Vf. hat nun die kalorischen Konstanten dieser verschiedenen Inosite bestimmt.

Rechtsdrehender Inosit, $C_6H_{12}O_6$, entwässert und bei 17,9° in 300 ccm W. gel. Lösungswärme für das Molekül = 180 g —2,05 Cal. *Linksdrehender Inosit* unter denselben Verhältnissen —2,03 Cal. Beide Inosite haben also die gleiche Lösungswärme (Mittel 2,04), gerade wie die beiden Weinsäuren. Mischt man die beiden Fll., so entsteht keine Wärmeentwickelung, u. die Inosite geben also im gelösten Zustande kein Zeichen der Verb., ebenso wenig wie die Weinsäuren. *Neutraler Inosit*, synthetisch durch Krystallisation aus den beiden aktiven Inositen dargestellt. Derselbe l. sich

schwieriger als die beiden letzteren auf. Lösungswärme für das Molekül $C_{12}H_{24}O_{12}$ = 360 g —7,74 Cal. Dieselbe ist negativ und höher als jede der beiden anderen Inosite. Vergleicht man diese Werte, so berechnet sich als Verbindungswärme des links- u. rechtsdrehenden Inosits zu inaktivem Inosit + 3,66 Cal., eine Zahl, welche der Verbindungswärme der beiden Weinsäuren, +4,41 Cal. nahe liegt. *Inaktiver Inosit*, nicht spaltbar. Lösungswärme 3,38 Cal. (Cr. **110**. 1244—46. [16/6.*].) SACHSSE.

C. Scheibler und **H. Mittelmeier**, *Zur Kenntnis der Melitriose und Melibiose.* In ihrer letzten Mitteilung (**89**. II. 557) haben Vff. über einige Eigenschaften des von ihnen entdeckten Disaccharids, der *Melibiose* (**90**. I. 110), nähere Angaben gemacht. Die Bemühungen, den sehr hygroskopischen Zucker zum Krystallisieren zu bringen, waren bis jetzt nicht von Erfolg begleitet, und es mufste daher der amorphe Zucker der Unters. unterworfen werden. Die Analyse ergab $C_{12}H_{22}O_{11}$. Das spezifische Rotationsvermögen wurde zu +127,8 gefunden. Diese Bestimmung hat natürlich nur einen relativen Wert, da der amorphe Zucker keine Garantie der Reinheit bietet. Doch kann mit Sicherheit der Schluſs gezogen werden, daſs das spezifische Drehungsvermögen der Melibiose bedeutend höher ist, als das der Melitriose. Die früher ausgesprochene Vermutung, daſs der Lävuloserest der Melitriose die Drehung nach rechts im negativen Sinne beeinfluſst, ist damit bestätigt. Das *Melibiosephenylhydrazin* bildet hellgelb gefärbte, kleine Kryställchen, die in Ä., Bzl. u. Chlf. unl., in W. ll., in A. wl. sind, wodurch sich der Körper von den ihm chemisch ähnlichen Hydrazinen der Glykosen unterscheidet. F. 145°.

Oktacetylmelibiose, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, wurde erhalten durch Erwärmung von wasserfreier Melibiose mit Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Natriumacetat. Die Verb. krystallisiert, schmeckt stark bitter u. schmilzt bei 170—171°. Bei der groſsen Ähnlichkeit in der Zus. der Melibiose und Laktose ist es auffallend, daſs die achtfach acetylierten Derivate dieser beiden Disaccharide einen sehr bedeutenden Unterschied im F. zeigen, derjenige der Oktacetyllaktose liegt bei 86°. Die Oktacetylmelibiose ist in k. W. fast unl., etwas leichter in h. W., in Chlf. ll., ebenso in h. A., Eisessig u. Bzl., weniger leicht in Ä., CS_2 u. PAe., α_D = +94,2, FEHLING'sche Lsg. wird beim Erwärmen reduziert. Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Oktacetylmelibiose nicht, sondern l. sich nur leicht in der Base auf und scheidet sich unverändert wieder ab. Die Lsg. in Phenylhydrazin zeigt dasselbe spezifische Drehungsvermögen wie die Lsg. in Chlf. u. A.

Undecylacetylmelitriose. Man erhält diese Verb. durch Acetylierung der vollständig entwässerten Melitriose mittels Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Natriumacetat. Die Verb. ist krystallinisch, und die Formel $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$ wurde, wie oben die der Oktacetylmelibiose, durch Verseifung festgestellt. Der Geschmack ist stark bitter, Reduktion FEHLING'scher Lsg. findet nicht statt. F. gg bis 101°, α_D = + 92,2, ll. in k. A., Ä., Phenylhydrazin, Anilin, Chlf., Bzl. u. Eisessig, wenig l. in CS_2 u. PAe. (B. **23**. 1438—43. 9/6.) SACHSSE.

C. Matignon, *Bildungswärme der Harnsäure und der alkalischen Urate.* Die molekulare Verbrennungswärme der Harnsäure fand Vf. zu 462,7 Cal. bei konstantem Vol. u. zu 461,4 Cal. bei konstantem Drucke. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 148,1 Cal. Aus diesen Resultaten folgt für die tierische Wärmeproduktion aus 1 Mol. Harnsäure, je nachdem sich freier N entwickelt, wie oben 461,4 Cal., oder Harnstoff und CO_2 entsteht, 151,2 Cal., oder endlich Harnstoff und Oxalsäure sich bildet, 56,9 Cal.

Die Lösungswärme des *zweibasischen Kaliumurats* schwankt mit der Konzentration zwischen —6,7 u. 6,3 Cal. bei 14°. Das Salz dissociiert sich in ein einbasisches Urat u. Kali. Die Lsg. in verd. Kali giebt die konstante Zahl —6 Cal.,

welches die wahre Lösungswärme des zweibasischen Urats bei 14° ist. Harnsäure löst sich rasch in überschüssigem Kali:

$$C_5H_4N_4O_3 \text{ fest} + 2KOH \text{ gel.} = C_5H_2N_4O_3K_2 \text{ gel.} + 2H_2O + 6{,}5 \text{ Cal.}$$

Hieraus leitet man für dieselbe Gleichung, wenn alles fest, + 37,5 Cal. und für die Bildungsgleichung von $C_5H_2N_4O_3K_2$ fest aus den Elementen + 256,2 Cal. ab. Die Lösungswärme des *einbasischen Kaliumurats* beträgt —8,4 Cal., die Bildungswärme aus $C_5H_4N_4O_3$ fest u. KOH fest + 23,9 Cal., die Bildungswärme aus den Elementen + 207 Cal. Der Übergang von $C_5H_3N_4O_3K$ in $C_5H_2N_4O_3K_2$ entwickelt + 13,9 Cal. Die Bildungswärme des Monokaliumurats aus Säure u. fester Base ist ungefähr dieselbe wie die der K-Formiate, Acetate und Benzoate, welche für die Salze der organischen Säuren charakteristisch ist. Das zweite Äq. Kali entwickelt dann aber nur etwa die Hälfte der Wärme, vergleichbar mit den Phenaten oder dem dritten Äq. Alkali in dem dreibasischen Phosphate. Aus diesem Umstande erklärt sich die Leichtigkeit, mit welcher das zweibasische Urat durch W. in einbasisches Urat übergeht.

Die Lösungswärme des *zweibasischen Natriumurats*, $C_5H_2N_4O_3Na_2H_2O$ ist —1,4 Cal. Das Salz dissociiert sich in W.

$$C_5H_4N_4O_3 \text{ fest} + 2NaOH \text{ gel.} = C_5H_2N_4O_3Na_2H_2O + H_2O + 6{,}2 \text{ Cal.}$$

daraus, alles fest, + 27,2 Cal., u. für die Bildungswärme aus den Elementen 310,9 Cal. Zieht man davon die Bildungswärme von H_2O ab, so erhält man 240,5 Cal., weniger als beim zweibasischen Kaliumurat (256,2—240,5 = 15,7 = 2 × 7,8, eine Differenz, welche für die K- u. Na-Salze derselben Säure charakteristisch ist). Die Lösungswärme des *einbasischen Na-Urats*, $C_5H_3N_4O_3Na^1/_2H_2O$ (bei gewöhnlicher Temperatur u. bei 100°) ist —8,8 Cal., in überschüssigem Natron gelöst, verwandelt sich das Salz in das zweibasische Salz mit einer Wärmeabsorption von —5,7 Cal. Hieraus die Bildungswärme des Salzes aus $C_5H_4N_4O_3$ fest u. NaOH fest + 21,7 Cal. u. aus den Elementen + 237,6 Cal. Bei 170° verliert das Salz sein $^1/_2$ Mol. H_2O und giebt wasserfreies Salz. Die Lsg. des letzteren in Natronlauge absorbiert nur noch —1,2 Cal. Hieraus für die Aufnahme von $^1/_2$ Mol. H_2O: 5,7—1,2 = 4,5 Cal. u. für $C_5H_3N_4O_3Na$ fest + W. = $C_5H_3N_4O_3Na$ gel. —4,3 Cal. Die Differenz zwischen dieser Größe u. der entsprechenden des K-Salzes (—8,4) beträgt —4,1. Die Bildungswärme des festen wasserfreien Salzes aus den Elementen ist 198,5 Cal. Differenz mit dem K-Salze (207 Cal.) = 8,5 Cal. Die Bildungswärme des einbasischen Salzes aus $C_5H_4N_4O_3$ fest u. NaOH fest ist + 17,2 Cal. u. vergleichbar mit der Bildungswärme der Acetate u. Benzoate von Natrium, dagegen erklärt wieder die Bildungswärme des zweibasischen Salzes aus dem einbasischen u. aus Natron = + 10 Cal. die Zers. des zweibasischen Urats durch W.

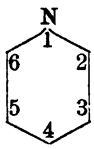
Aus der Bildungswärme des einbasischen Na-Urats muß man schließen, daß die Harnsäure die drei- und zweibasischen Na-Phosphate unter Entwickelung von 4,9 u. 0,5 Cal. zu sauren Phosphaten zers. Es wäre dies eine der Ursachen für die Acidität des Harns.

Die Verbrennungswärme des *Ammoniumurats*, $C_5H_3N_4O_3(NH_4)$ ist 530 Cal., die Bildungswärme aus den Elementen 183 Cal., aus $C_5H_4N_4O_3$ fest u. NH_3 Gas 22,7 Cal. Das zweibasische Salz konnte nicht erhalten werden. (Cr. **110**. 1267—70. [16/6.*].)

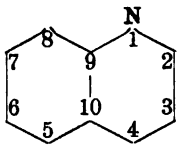
Sachsse.

E. Seelig, *Vorschläge für einheitliche Schreibweise von Ringen.* Als wesentlich für eine leicht ersichtliche und dem Gedächtnis sich leicht einprägende Nummernbezeichnung der Substituenten geschlossener Ringe dürfte namentlich die Einheitlichkeit der Richtung, nach welcher die Unterscheidung vorgenommen wird, zu bezeichnen sein. Man sollte sich demnach z. B. über die Richtung des Uhrzeigers als maßgebend für die Nummernbezeichnung von Ringsubstituenten einigen, die auf Benzolderivate im Großen und Ganzen schon Anwendung findet. Während man

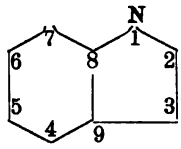
aber bei diesen den zum Ausgangspunkt der Nummernbezeichnung genommenen Substituenten mit Vorliebe oben ansetzt, setzt man im Pyridin, Chinolin etc., welche mit ihrem Kernstickstoff schon in unsubstituiertem Zustande den Monoderivaten des Benzols an die Seite gestellt werden können, den N mit Vorliebe nach unten und nötigt dadurch auch zur Unterscheidung in umgekehrter Richtung. Auch bei Pyridin, Chinolin etc. müfste demnach der N nach oben gesetzt und folgendermafsen unterschieden werden:



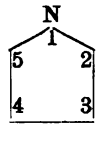
Pyridin



Chinolin

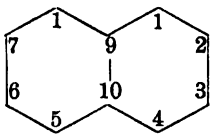


Indol

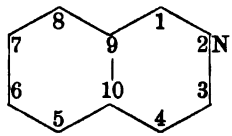


Pyrrol.

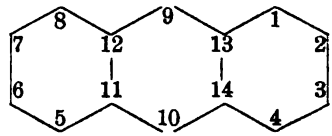
Für Pyridin u. für den Pyridinkern von Chinolin könnten, analog wie für Benzolderivate, die Bezeichnungen o, m u. p beibehalten werden. Bei Doppelringen, wie Naphtalin, Isochinolin oder dreifachen Ringen wie Phenanthren, Acenaphten wird es immer unabweislich sein, mit der Aufeinanderfolge der Nummern wenn irgend möglich, auch die Zusammengehörigkeit der substitutionsfähigen Stellen eines und desselben Ringes zum Ausdruck zu bringen und also in erster Linie die Anschlufsstelle eines Ringes an einen anderen zum Ausgangspunkt der Nummerbezeichnung zu wählen u. erst in zweiter Linie einer Verschiedenheit der ringbildenden Bestandteile Rechnung zu tragen. Es würden sich demnach etwa folgende Schemata empfehlen:



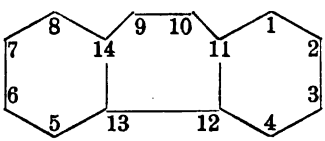
Naphtalin



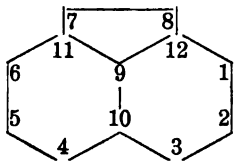
Isochinolin



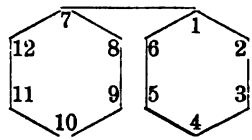
Anthracen.



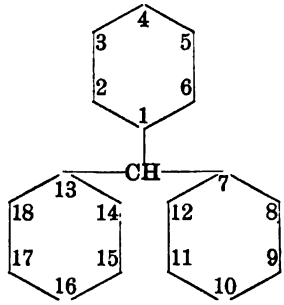
Phenanthren



Acenaphten



Diphenyl.

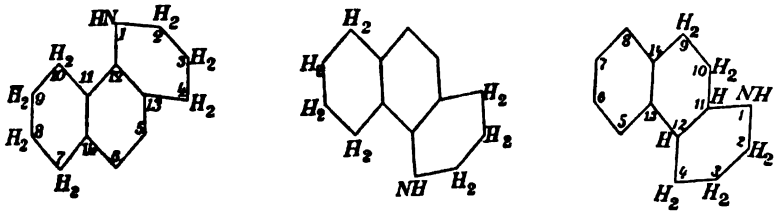


Triphenylmethan.

Ob es bei Anthracen und Phenanthren nicht ratsamer, wäre von den durch ihre Rolle ausgezeichneten mittelständigen N-Atomen auszugehen und derart auch für mittelständige N-Atome von C-N-Ringen (z. B. Akridin, Carbazol, Phenazin) einen Analogiefall zu schaffen, dürfte noch zu erwägen sein.

Das Oktohydrür des α-Naphtochinolins müfste nach vorstehenden Gesichtspunkten das Schema I erhalten und nicht das von BAMBERGER aufgestellte II, während für β-Naphtylaminoktohydrür die Schreibweise von BAMBERGER III beizubehalten wäre:

I II III

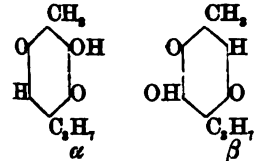


Wie schon dieses Beispiel zeigt, werden Inkonsequenzen ab und zu unvermeidlich sein, die durch allgemeine Vereinbarung zu begleichen wären.

Für die zwei Kernstickstoffe enthaltenden C-N-Ringe werden sich unter Beibehaltung der Uhrzeigerrichtung für die Nummerbezeichnung folgende Gesichtspunkte empfehlen: Man schreibt den Ring mit dem einen N nach oben, trifft jedoch die Auswahl dieses mit Eins zu bezeichnenden N derart, daſs derselbe gegebenen Falls der Anschluſsstelle benachbart ist, und daſs ferner der andere Kernstickstoff im Sinne des Uhrzeigers in möglichst nächste Nähe zu dem ersteren N zu stehen kommt. (ChZ. **14**. 697—98. 28/5.) SACHSSE.

F. Fittica, *Über das zweite Monobrombenzol.* A. HAND bestritt auſser der Existenz der vom Vf. dargestellten vierten Isomeren des Brombenzols auch die der zweiten (**90**. I. 964). Wenn HAND wirklich genau nach den Vorschriften des Vf.'s verfahren hätte, die noch ergänzt werden, so hätte er kein Bromäthyl erhalten, sondern die beiden Molekülverbb. des zweiten Brombenzols $(C_6H_5Br)_2C_6H_6$, K. 68° u. $C_6H_5Br.C_6H_6$, K. 74—79°. Beide Molekularverbb. fangen bei 60° zu sieden an u. hören bei 72° auf zu destillieren, u. dies Verhältnis bleibt bei 5—6 mal wiederholten Fraktionierungen erhalten. Nur aus den analysenreinen Molekülverbb., nie aus dem Rohprod. direkt, hat Vf. das zweite Brombenzol darstellen können. Dasselbe hat einen durchaus konstanten K. 62° (K. des gewöhnlichen Brombenzols 155°) u. enthält 55,59% C, 4,80% H, 50,29% Br (theoretisch 55,10% C, 4,08% H, 50,95% Br). Daſs Gemische aus Bromäthyl und Bzl. wohl einmal zwischen 60—66° sieden können, wie HAND angiebt, ist möglich; sie werden aber nie den konstanten K. des zweiten Brombenzols zeigen. — Die Darst. der Verbb. erfordert äuſserste Vorsicht, Sauberkeit u. Geduld. Die KEKULÉ'sche Benzolhypothese, gegen welche des Vf.'s isomere Brombenzole verstoſsen, ist genial u. fruchtbar wie einst die Phlogistontheorie, aber wie diese nur ein Übergangstadium. (B. **23**. 1398—1400. 6/5.) BODLÄNDER.

G. Mazzara, *Über ein neues Oxythymochinon.* Vorl. Notiz. Von den beiden Oxythymochinonen:



ist nur das erste bekannt, die β-Verb. erhielt Verf. durch Reduktion von Dinitrocarvacrol und nachfolgende Oxydation.

β-Oxythymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$, dunkelorangegelbe, prismatische Tafeln aus verd. A., F. 181—183°, l. in Alkali mit violetter Farbe, zur Reinigung wird mit Wasserdampf destilliert. (B. **23**. 1390—92. 9/6. [8/5.] Parma.) WAGNER.

Carl Brückner, *Über die Kondensation von Dichloräther mit den Kresolen.* Analog der Rk. zwischen Dichloräther und Benzophenol, α- u. β-Naphtol, Dioxybenzolen (J. WISLICENUS, **88**. 142, und seine Schüler H. REINHARDT, G. ZWANZIGER, M. SIEGFRIED) erhält man bei Einw. von Dichloräther (1 Mol.) auf die Kresole (3 Mol.) in besonders bei m-Kresol sehr heftiger Rk. die *Trioxytritolyläthane*, wobei Salzsäure, Chloräthyl u. W. austreten:

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

$$\begin{array}{l}CH_2Cl\\CHCl\\O.C_2H_5\end{array} + 3C_6H_4(CH_3)OH = 2HCl + C_2H_5.OH + CH\begin{array}{l}<\\\\\end{array}\begin{array}{l}CH_2{-}C_6H_3(CH_3).OH\\C_6H_3(CH_3).OH\\C_6H_3(CH_3).OH\end{array}.$$

Die Trioxytritolyläthane sind weiſse, amorphe Pulver (aus Eisessiglsg. durch Eingieſsen in W.), schm. nicht direkt, fallen beim Erwärmen zu weichen, harzartigen Massen zusammen (die o-Verb. bei 85°, die m-Verb. bei 90°, die p-Verb. bei gegen 100°), oberhalb 130° tritt Zers. ein. In Alkalilaugen lösen sich: a. die o-Verb. schon in verd. Kalilauge, erst durch Säuren — auch CO_2 — wieder ausfällbar; b. die m- u. p-Verb. lösen sich, erstere reichlicher, in warmer, konz. Lauge, aus welcher Lg. sie sich teils beim Erkalten, teils beim Verdünnen wieder ausscheiden. Die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen wurde durch Überführung der Trioxytritolyläthane in die *Triacetate*, $C_{29}H_{30}O_6$ (amorphe, schwach gelbliche Pulver, l. in A., Ä. etc., unl. in W., PAe., Alkalilaugen), bewiesen. Durch Kochen der Eisessiglsg. der Trioxytritolyläthane mit Eisenchlorid konnte man in analoger Weise Körper erwarten, wie sie J. Wislicenus und Reinhard, Zwanziger, Siegfried (**88**. 143. 144) beim Trioxytribenzyläthan etc. erhalten hatten. Vf. erhielt zwar hierbei Einwirkungsprodukte von 1 Mol. Fe_2Cl_6 auf 1 Mol. des Trioxytritolyläthans, es sind aber Anhydride zweier Moleküle der zuerst entstehenden Phenolalkohole, in welchen die sechs Phenolhydroxyle unverändert sind. Sie besitzen die Formel:

$$\begin{array}{l}CH_2{-}C_6H_3(CH_3).OH\\C<\begin{array}{l}C_6H_3(CH_3).OH\\C_6H_3(CH_3).OH\end{array}\\O\\C<\begin{array}{l}C_6H_3(CH_3).OH\\C_6H_3(CH_3).OH\end{array}\\CH_2{-}C_6H_3(CH_3).OH\end{array}$$

färben aus alkoh. Lsg. Wolle u. Seide direkt braunviolett, stellen selbst violettbraune Flocken, bez. dunkle Massen dar, werden bei 200° zers., sind l. in A., Ä. etc., unl. in CS_2, Chlf., Bzl. Mit Ausnahme der m-Verb. liefern sie die den OH-Gruppen entsprechenden Acetate, und scheint bei der ersteren beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid teilweise Anhydridbild. im Farbstoffmolekül einzutreten. (A. **257**. 322—30. 12/5. [13/3.] Leipzig. Lab. von Prof. J. Wislicenus.) Wachter.

C. Paal und **Th. Hoffmann**, *Zur Kenntnis der γ-Ketonsäuren.* Nach den bisherigen Erfahrungen scheint die Thiophenbild. bei aromatischen γ-Ketonsäuren mit steigendem Molekulargewichte zu schwinden, das Verhalten der β-Benzoyl-α-i-amylpropionsäure u. Benzoyl-i-amylisobernsteinsäure schlieſst sich dem an. Es entsteht aus ihnen keine Thiophenverb. Über die genannten Säuren und Verwandtes wird folgendes mitgeteilt: *Isamylmalonsäureester*, $C_{12}H_{22}O_4$, Öl, K. 240—242°; *Isamylmalonsäure*, $C_8H_{14}O_4$, Nädelchen aus Bzl.-Lg., F. 93° u. CO_2-Entwickelung, ll. in W., A., Ä., Essigester u. h. Bzl., swl. in Lg., $C_8H_{12}O_4Ca$, in W. unl. Nd., $C_8H_{12}O_4Ag_2$ ebenso; *Isamylmalonamid*, $C_8H_{16}N_2O_2$, Nadeln aus A., ll. in h. A., wl. in Bzl., unl. in Lg. u. Ä.; *Isamylessigsäure*, $C_7H_{14}O_2$, Öl, K. 208—210°, wl. in W., D_{19^0}. 0,912243, $C_7H_{13}O_2C_2H_5$, Öl, K. 177°, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$, wl. in W.; *Phenacylisamylmalonsäureester*, $C_{20}H_{28}O_5$, Öl; *Phenacylisamylmalonsäure (Benzoylisamylisobernsteinsäure)*, $C_{16}H_{20}O_5$, Nadeln, F. 160°, kl. in Lg. u. Bzl., ll. in A., Ä., Eg., Essigester, $C_{16}H_{19}O_5.NH_4$, Nadeln, F. 165°, zll. in W.; *Phenacylisamylessigsäure (β-Benzoyl-α-isamylpropionsäure)*, $C_{15}H_{20}O_5$, Blättchen aus verd. A. oder Lg., F. 103°, unl. in W., wl. in Lg., ll. in A., Ä., Bzl., bei mehrmaligem Destillieren scheint sie in *γ-Phenyl-α-isamylbutenyllakton* überzugehen. Reduziert man Phenacylisamylisomalonsäure durch Destillation mit Zn-Staub, so entsteht öliges *Oktylbenzol*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3(CH_3)_2$, bei der Reduktion mit Na-Amalgam aber *β-Phenyl-β-oxy-α-isamyläthylmalonsäure*, $C_{16}H_{22}O_5$, die Verb. wurde nur ölig erhalten. Bei der Destillation wird W. u. CO_2 abgespalten, es entsteht *γ-Phenyl-α-isamylbutyrolakton*, $C_{15}H_{20}O_2$, K_{20}. ca. 240°. (B. **23**. 1495—1505. 9/6. [24/5.] Erlangen. Univ.-Lab.) Wagner.

Ernst Stuffer, *Spaltbarkeit der Sulfone.* Unter den in den letzten Jahren dargestellten Sulfonen verschiedener Konstitution ist wiederholt eine Eigenschaft bestimmter

Sulfone beobachtet worden, welche den am längsten bekannten Sulfonen nicht zukommt, nämlich die Verseifbarkeit. Auf Veranlassung von BAUMANN hat Vf. eine gröfsere Zahl von Sulfonen verschiedener Konstitution dargestellt, um an der Hand eines gröfseren Beobachtungsmateriales Gesetzmäfsigkeiten aufzusuchen, von welchen die Spaltbarkeit der Sulfone beeinflufst wird. Mitgeteilt werden vorläufig Verss. über die Spaltung von *Diphenylsulfonmonobrompropan* u. von Triphenylsulfonpropan. (B. **23**. 1408—14. 9/6. Freiburg. Laborat. BAUMANN.) SACHSSE.

E. Laves, *Oxydation des Trithioameisensäureesters.* Der Trithioameisensäurephenylester wurde nach der Vorschrift GABRIEL's dargestellt, er bildet wasserhelle, rhombische Tafeln vom F. 39,5°. Die Oxydation gelingt am besten mittels Permanganat und Schwefelsäure. Das bei 174—175° schm. krystallinische Prod. zeigte die Zus. des *Methenyldiphenylsulfonphenylsulfids*, $C_6H_5S.CH(SO_2C_6H_5)_2$, in Chlf. und sd. A. l., in k. A., W., Bzl., Ä. und PAe. fast unl. Vermöge der an ein C-Atom gebundenen Sulfongruppen zeigt es stark saure Eigenschaften. Der Methenylwasserstoff kann aufser durch Metalle auch durch Alkyle leicht ersetzt werden, nicht aber durch Brom. Der Ersatz durch eine Methylgruppe führte zu dem *Äthenyldiphenylsulfonphenylsulfid*, $C_6H_5S.CH_3C(SO_2C_6H_5)_2$, welches, wie zu erwarten war, keine sauren Eigenschaften mehr besitzt. (B. **23**. 1414—17. 9/6. Freiburg. Laboratorium BAUMANN.) SACHSSE.

O. Hinsberg, *Über Piazthiole und Piaselenole* II. Vf. berichtete (**89**. I. 631) über die Entstehung der Piazthiole $X<^{N}_{N}>S$ u. Piaselenole $X<^{N}_{N}>Se$ aus o-Diaminen u. schwefeliger, bez. seleniger Säure u. beschreibt jetzt Naphtopiazthiol aus α-β-Naphtylendiamin, welches mit dem analogen Chinoxalin verglichen wurde, sowie Methyl-Chlorpiasenol. Letzteres entstand aus o-Toluylendiamin durch Selendioxyd bei Gegenwart von konz. HCl. Näheres über diese Rk., welche wahrscheinlich unter intermediärer Bild. von $SeCl_2(OH)_2$ verläuft, bleibt festzustellen. Selensäure bildet mit o-Toluylendiamin beim Erwärmen Methylpiaselenol, gleichzeitig wird ein Teil des Diamins oxydiert.

Naphtopiazol, $C_{10}H_6N_2S$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 81°, wl. in W.; *α-β-Naphtochinoxalin*, $C_{10}H_6N_2C_2H_2$, Nädelchen aus stark verd. A., F. 62°, ll. in A., Ä. etc., wl. in h. W., kl. in k. W.; *Methylchlorpiaselenol*, $C_6H_2Cl(CH_3)N_2Se$, F. 149—150°. (B. **23**. 1393—97. 9/6. [9/4.] Freiburg. BAUMANN's Labor.) WAGNER.

Julius Tafel und **Carl Enoch**, *Über die Alkylierung der Säureamide* II. Die Alkylierung der Amide mit Hilfe des Silbersalzes (**90**. I. 476) gelingt auch beim m-Nitrobenzamid, bei fetten Aminen u. beim Phenylacetamid versagt die Rk., teils weil keine Ag-Salze existieren, teils weil die Einw. des Jodalkyls abweichend verläuft. m-Nitrobenzamid liefert m-Nitrobenzimidoäther, $NO_2.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5$, als Öl, welches in m-Nitrobenzamidin, $NO_2.C_6H_4.C(NH)NH_2$, Tafeln aus A. durch Ä., F. 240°, all. in W., weniger in A., übergeführt werden kann.

Die Metallverbb. von Säureamiden addieren gröfstenteils Jod, erhalten wurde aus Quecksilberacetamid die Verb. $C_4H_6O_2N_2HgJ_2$, ziegelrotes Pulver, zll. in h. W. u. h. A., unl. in Bzl.; aus Quecksilberbenzamid, $C_{14}H_{12}O_2N_2HgJ_2$, rötl. Pulver, unl. in W., mit A. gek., wird es in $C_6H_5.CONH.HgJ$, mkr., weifse Nadeln verwandelt. Aus Harnstoffsilber entsteht $CON_2H_2Ag_2J$. (B. **23**. 1550—54. 9/6. [24/5.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto Kym, *Über das β-Dinaphtylharnstoffchlorid und den β-Tetranaphtylharnstoff.* Vf. giebt zu, dafs *β-Dinaphtylharnstoffchlorid* auch bei gew. Temperatur entsteht, hält aber sein Darstellungsverfahren (**90**. I. 678) für vorteilhafter als das von KÜHN u. LANDAU (**90**. I. 764), bestreitet aber, dafs β-Dinaphtylamin in 30 Tln. Bzl. l. sei. Vielmehr sind ca. 90 Tle. erforderlich.

β-Tetranaphtylharnstoff, $CO(N[C_{10}H_7]_2)_2$, erhielt Vf. durch Erh. von 2 g β-Di-

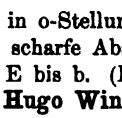
naphtylamin mit 2,5 g β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf 240—260°, Nädelchen aus sd. A. oder Eg., F. 294—295°, kl. in h. A. u. k. Eg., zll. in Bzl. Mit dem β-Tetranaphtylharnstoff von KÜHN u. LANDAU ist die Verb. nicht identisch, deren F. spricht überhaupt gegen das Vorliegen eines quaternären Harnstoffes. (B. **23**. 1540—43. 9/6. [29/5.] Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Graebe, *Über Benzil-o-carbonsäure* (**88**. 1063). Die beiden Modifikationen dieser Säure haben gleiches Molekulargewicht, fallen aus alkal. Lsg. unverändert aus, geben mit konz. Alkali dieselben Benzhydrodicarbonsäuren, liefern stets denselben Äthyläther und dasselbe Acetoxim, ferner dasselbe Hydrazon. Bei der Darst. der Säure durch Oxydation der Desoxybenzoincarbonsäure entstehen beide Modifikationen. Die gelbe Modifikation, F. 141,5°, geht durch sehr langsame Krystallisation bei niedriger Temperatur, besonders aus Chlf., in die weifse Modifikation, F. 125—130°, über, letztere verwandelt sich beim Erhitzen für sich auf 140—150° oder beim Erh. mit Bzl. auf 160—180° in die gelbe Säure. Vf. glaubt an das Vorliegen stereochemischer Isomerie, u. zwar im Sinne der V. MEYER'schen Anschauungen über die Benziloxime. Bemerkenswert ist, dafs zwar, wenn man Benzil in die Benzil-o-carbonsäure verwandelt, zwei Modifikationen auftreten, eine gelbe u. weifse, dafs aber der Unterschied verschwindet, sobald die Wirk. der Carboxylgruppe durch Überführung in den Ester aufgehoben wird. Dann entsteht nur ein, u. zwar gelbgefärbter Äthylester. Sind zwei Carboxyle in das Benzil eingetreten, wie in der Diphtalylsäure, so entsteht nur die weifse Modifikation, bei Abschwächung der Wirk. der Carboxyle durch Veresterung entsteht ein weifser und ein gelber Ester. Welche der beiden Formeln der gefärbten, bez. der ungefärbten entspricht, glaubt Vf. mit Hilfe der Anhydridbild. experimentell entscheiden zu können. (B. **23**. 1344—49. 9/6. [1/5.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

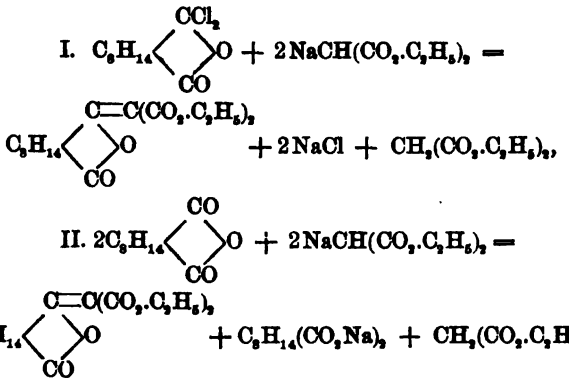
Victor Meyer, *Über das Molekulargewicht der Desaurine.* Für die Desaurine, die Verbb. aus $CSCl_2$ u. den Desoxybenzoinen (**87**. 1538), hat Vf. statt der Formel $C_6H_5.CO.C(:CS)C_6H_5$ die doppelte Formel für wahrscheinlich erachtet. E. BECKMANN hat dies durch Bestimmung des Molekulargewichtes in Äthylenbromidlsg. nach seiner Siedemethode (**89**. II. 679) bestätigt. Die molekulare Erhöhung beträgt bei Äthylenbromid 63,2, als Mittel der beim Benzil u. Phenylbenzoat gefundenen Zahlen. Bei hydroxylhaltigen Substanzen (Salicylsäure) trat anormales Verhalten ein. Die Konstitution der Desaurine bleibt aufzuklären. (B. **23**. 1571—73. 9/6. [24/5.].) WAGNER.

C. Liebermann u. **F. Haber**, *Über Bidioxymethylenindigo.* Nitropiperonal (H. III. 62), ein Indigoderivat, liefert, mit Aceton u. NaOH nach der BAEYER-DREWSEN'schen Rk. behandelt, *Bidioxymethylenindigo*, $(CH_2{<}\overset{O}{O}{>}C_6H_2{<}\overset{CO}{NH}{>}C:)_2$; die Nitrogruppe steht also in o-Stellung zur Aldehydgruppe. Die Lsg. dieses Indigos in konz. H_2SO_4 zeigt zwei scharfe Absorptionsstreifen, einen stärkeren von D bis Caβ, einen schwächeren von E bis b. (B. **23**. 1566—67. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Hugo Winzer, *Über Campherylmalonsäureester.* Campherylchlorid sowohl, als auch Camphersäureanhydrid (F. 216—217°, Prismen) wirken auf Natriummalonsäureester unter Bild. nur eines einzigen Prod., des *Campherylmalonsäureesters*:



[F. 82°, K. 274° (korr. 284°) bei 40 mm, wasserhelle, glänzende Krystalle, ll. in Ä., A. etc.], entsprechend der Einw. des Phtalyldichlorürs oder des Phtalsäureanhydrids auf Natracetessigester, nicht aber in Übereinstimmung mit der Umsetzung von Phtalyldichlorür und Phtalsäureanhydrid mit Natriummalonsäureester, bei welcher nach J. WISLICENUS (**88**. 11) drei Produkte, Phtalylmalonsäureester, Phtalyldimalonsäureester und Phtaloxyldimalonsäureester entstehen. Die Rkk. erfolgen nach den Gleichungen:

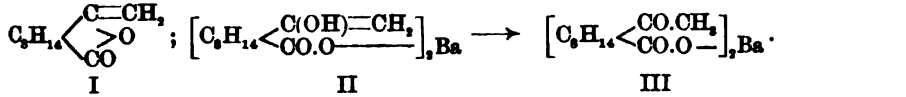


Bei der Rd. des Campherylmalonsäureesters mit Natriumamalgam (die Fl. durch Zusatz von Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten) werden folgende Prodd. erhalten: 1. *Hydrocampherylmalonsäure*, $C_8H_{14}<^{CH_2.CH(CO_2H)_2}_{CO_2H}$ (F. 178°, korr. 182°, krystallinische Krusten, l. in heifsem A.), liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure *Hydrocampherylessigsäure*, $C_8H_{14}(CH_2.CH_2.CO_2H)(CO_2H)$ (F. 141—142°, korr. 143—144°, farblose Blättchen aus h. W., ll. in Ä., A. und Bzl.; 2. eine *ölige* Säure, welche durch Überführung in das Natriumsalz, Fällen mit Silbernitrat und Behandeln mit Jodäthyl zwei Körper lieferte: a. *Hydrocampherylmalonsäureester*, $C_8H_{14}(CH_2.CH[CO_2.C_2H_5]_2)(CO_2.C_2H_5)$ (K. 253—255°, korr. 262—264° bei 80 mm, farblose, dicke Fl., unl. in W.); b. *Acetocamphenylcarbonsäureäthylester*, $C_8H_{14}(COCH_3)(CO_2.C_2H_5)$ (K. 270—271°, korr. 280—281°, farbloses Öl; mischbar mit A. u. Ä.). Der Hydrocampherylmalonsäureester geht beim Versetzen mit überschüssigem Natriumäthylat, beide in alkoh. Lsg., in den *Monäthylester*:

$$C_8H_4<^{CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)(CO_2H)}_{CO_2H} \quad \text{oder} \quad C_8H_4<^{CH_2.CH(CO_2H)_2}_{CO_2.C_2H_5}$$

(F. 136—138°, korr. 138—140°, farblose Nädelchen aus heifsem W.) über. Durch Ammoniak wird der Campherylmalonsäureester in *Campheryldiamid*, $C_8H_4<^{C(NH_2)_2}_{CO}>O$ (F. 192—193°, korr. 197—198°, glasglänzende Prismen, ll. in A. u. W., unl. in A. etc.) und Malonsäureester, $CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$, gespalten. Das Diamid geht durch Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak in das *Campherylimid*:

(F. 241—242°, korr. 248—249°, glänzende, farblose Blättchen, resp. Prismen, sublimieren von 120° an, ll. in Ä., A., heifsem W.) über. Bei Einw. basischer Mittel [$Ba(OH)_2$, C_2H_5ONa] auf den Campherylmalonsäureester laufen zwei Spaltungsvorgänge nebeneinander ab. Die Basis greift vorwiegend an der Stelle der doppelten Bind. an u. liefert *Camphersäure* u. *Malonsäure* als Hauptprodukte; einer kleineren Menge wird gleichzeitig Kohlensäure entnommen, so dafs der Körper I, aus diesem durch Öffnen des Laktonringes mittels $Ba(OH)_2$ der Körper II, und aus diesem durch Umsetzung der Körper III, die *Acetocamphenylcarbonsäure* (s. o.), resp. deren Salz entstehen.



Bei der Spaltung durch Natriumäthylat kehren sich die relativen Beträge der beiden

Spaltungsweisen um, indem eine geringere Anzahl von Molekülen die Zers. in *Campersäure-* und *Malonsäurederivate* erfährt (wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bild. von Äthyläther), während in größerem Betrage die Abspaltung von Kohlensäure unter Bild. von *Acetocamphenylcarbonsäureester* (s. o.) erfolgt. Beim Erhitzen der Lsg. des Campherylmalonsäureesters in konz. Schwefelsäure wurde unter Kohlensäureentwickelung eine zweibasische Säure, $C_{21}H_{32}O_4$ (F. 224°, korr. 231°, glänzende Prismen, l. in A., Bzl.) erhalten, welche dem Camphersäureanhydrid ähnlich, aber mit demselben nicht identisch ist. Weitere Versuche sind zur Aufklärung der Konstitution dieser Säure nötig. (A. **257**. 298—321. 12/5. [13/3.] Leipzig. Chem. Lab. von Prof. J. Wislicenus.) Wachter.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Die gleichkernigen Trichlornaphtaline.* Zur Darstellung des 1 : 2 : 3-Trichlornaphtalins gingen Vff. von dem von Zincke und Kegel dargestellten $\alpha\beta$-Dichlor-β-naphtol aus (**89**. I. 321); dasselbe krystallisiert in zwei Modifikationen, von denen die eine F. 76—77°, die andere F. 66° hat u. nach dem Erstarren bei 74° schm., während Zincke u. Kegel F. 81° angeben. Dies ist um so merkwürdiger, als auch die anderen von den genannten Autoren beschriebenen Chlorderivate des β-Naphtols einen um 4° niedrigeren F. besitzen, als jene angeben. — $\alpha\beta$-Dichlor-β-naphtol tauscht bei Destillation mit der berechneten Menge PCl_5 bei 240—250° sein Hydroxyl gegen Chlor aus. Das erhaltene *Trichlornaphtalin* krystallisiert aus A., in dem es in der Kälte wl. ist, in langen Nadeln oder in strahligen Aggregaten vom F. 81°. Bei Erhitzung mit 10%iger H_2SO_4 auf 100° geht es in eine Sulfosäure über, deren in W. wl. Bariumsalz die Formel hat: $(C_{10}H_4Cl_3SO_3)_2Ba + 3^1/_2H_2O$; das Chlorid, $C_{10}H_4Cl_3.SO_2Cl$, hat F. 182°, das Amid 296°. Durch Erhitzen des Chlorids mit konz. HCl auf 260° wird es in das Trichlornaphtalin, F. 81°, zurückverwandelt; dasselbe ist identisch mit dem von Widman als 1 : 2 : 3-Derivat erkannten Prod.

Das von Cleve beschriebene *1 : 2 : 4-Trichlornaphtalin*, F. 92° (**88**. 548), wurde von den Vff. aus Dichlor-α-naphtylamin dargestellt. Durch Behandlung mit SO_2HCl oder mit H_2SO_4 bei 100° geht es in eine *Sulfosäure* über, deren Bariumsalz, $(C_{10}H_4Cl_3SO_3)_2Ba + 3H_2O$, in W. wl. ist, u. deren Kaliumsalz aus A. in wasserfreien Nadeln krystallisiert. Das *Chlorid* hat F. 157—158°, das Amid F. 235°. Das Chlorid wird durch langes Erhitzen mit konz. HCl auf 260—265° in das 1 : 2 : 4-Trichlornaphtalin zurückverwandelt. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 272—73. 6/6.) Bodländer.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Die zehn isomeren Dichlornaphtaline und die davon abgeleiteten Sulfosäuren und Trichlornaphtaline.* Von den zehn theoretisch möglichen Dichlornaphtalinen hat Armstrong die Konstitution von neun schon früher festgestellt (**90**. I. 120); das früher irrtümlich für unrein angesehene ι-Dichlornaphtalin, F. 120°, von Leeds u. Everhard u. von Widman stellt die zehnte Isomere dar, nämlich die gleichkernige $\beta\beta$-Modifikation, was dadurch bewiesen werden konnte, daß Vff. dieselbe durch partielle Reduktion von 1-2-3-Trichlornaphtalin bereiteten. *Es sind also jetzt alle zehn möglichen Dichlornaphtaline bekannt.* Zur näheren Charakterisierung derselben führten sie Vff. in die entsprechenden Sulfosäuren und Trichlornaphtaline über. Um bei der Sulfonierung isomere Umlagerung zu vermeiden, wurde sie in Abwesenheit von W. durch etwas weniger als die theoretische Menge Chlorsulfosäure vorgenommen, die allmählich zu einer 100%igen Lsg. der Dichlornaphtaline in trockenem CS_2 gefügt wurde. Das Reaktionsprod. wurde auf dem Wasserbade von CS_2, durch Destillation im Dampfstrome von unverändertem Dichlornaphtalin u. durch Filtration von unl., nicht flüchtigen Verbb. getrennt.

Von *$\alpha\alpha$-Dichlornaphtalinen* giebt *1 : 4-Dichlornaphtalin*, F. 67,5°, bei der Sulfonierung neben der entsprechenden Sulfosäure eine geringe Menge einer Isomeren.

Das Sulfochlorid des 1-4-Dichlornaphtalins hat F. 132°, das Amid F. 144°, das Trichlorid F. 66°. Bei der Sulfonierung von *1:1'-Dichlornaphtalin* entsteht nur eine Sulfosäure, deren Chlorid F. 114°, deren Amid F. 228°, u. deren Trichlornaphtalin F. 131° hat. *1:4'-Dichlornaphtalin*, F. 106,5°, liefert zwei Sulfosäuren; das Chlorid des Hauptprod. hat F. 139,5°, das Amid F. 204°, das entsprechende Trichlornaphtalin F. 103°.

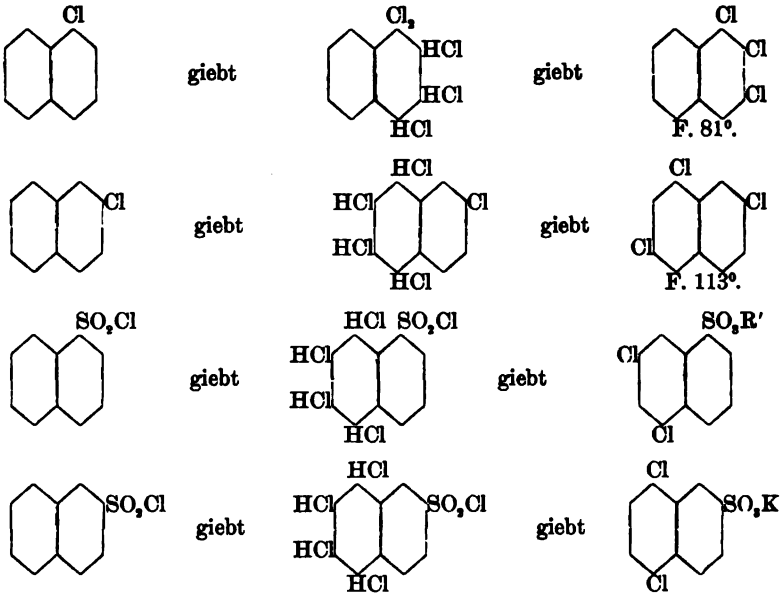
Von *αβ-Dichlornaphtalinen* geht das *1:2-Dichlornaphtalin*, F. 35°, in ein Gemisch zweier Sulfosäuren, α- u. β-Säuren über; das Chlorid der α-Säure, welche $^2/_3$ des Reaktionsprod. bildet, hat F. 104°, das Amid F. 217°, das entsprechende Trichlornaphtalin hat F. 78,5°. Von der β-Sulfosäure schm. die Derivate bei bezw. 167°, 190°, 91°. Beide Sulfochloride gehen bei Erhitzung mit HCl in das 1:2-Dichlornaphtalin, F. 35°, über. Auch *1:3-Dichlornaphtalin* giebt ein Gemisch einer α- mit einer β-Sulfosäure, von denen die erstere in der vierfachen Menge der zweiten gebildet wird; von dieser haben das Chlorid, Amid u. Trichlornaphtalin F. 148,5°, 272° u. 103°, von jener 121°, 228° u. 113°. Bei Erhitzung mit konz. HCl gehen α- u. β-Sulfochlorid in 1:3-Dichlornaphtalin, F. 61°, über. Aus *1:2'-Dichlornaphtalin*, F. 62,5°, entsteht nur eine Sulfosäure, deren Chlorid, Amid u. Trichlornaphtalin bei 118°, 226° u. 66° schm. Die entsprechenden Derivate der aus *1:3'-Dichlornaphtalin* ausschliefslich entstehenden Sulfosäure haben F. 151°, 216° u. 66°.

Um von den *ββ-Dichlornaphtalinen* das *2:3-Dichlornaphtalin* darzustellen, wurde eine Lsg. von 1:2:3-Trichlornaphtalin in A. auf 60—70° erhitzt u. mit dem $1^1/_2$ fachen der theoretischen Menge 2%igen Natriumamalgams eine Stunde behandelt. Das c-Dichlornaphtalin wurde durch fraktionierte Destillation im Dampfstrome und fraktionierte Krystallisation gereinigt; es hat F. 119,5°. Bei der Sulfonierung entstehen zwei Säuren; von dem Hauptprod., der α-Säure, hat das Chlorid F. 142°, das Amid F. 268° u. das Trichlornaphtalin F. 109,5°. Von der β-Säure hat das Chlorid F. 178° u. läfst sich in das nämliche 2:3-Dichlornaphtalin, F. 119,5°, zurückverwandeln wie das α-Chlorid. Die β-Säure hat wohl die Konstitution $Cl:Cl:SO_3H = 2:3:2'$. Das *2:2-* u. das *2:3'-Dichlornaphtalin* gehen der Hauptmenge nach nur in je eine Sulfosäure über; von den Derivaten des ersteren haben Chlorid, Amid u. Trichlornaphtalin F. 163,5°, 218°, 90,5—91°, von denen des letzteren 136°, 269°, 113°. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 273—75.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Die Chloride des Naphtalins und ihre Derivate u. die Art, in der sie durch Alkalien zersetzt werden.* Nachdem α-Dichlornaphtalin für ein gleichkerniges ββ-Derivat erkannt ist, ergiebt sich, dafs aus Naphtalintetrachlorid die drei theoretisch möglichen Dichloride entstehen und dafs die 1:3-Verb. in der gröfsten, die 1:4-Verb. in mitterer und die 2:3-Verb. in kleinster Menge gebildet wird.

Man nahm bisher an, dafs das bei der Einw. von Chlor auf Naphtalin anfänglich entstehende Dichlorid sich nur unter Bildung von α-Chlornaphtalin zers. Die Vff. fanden aber, dafs bei Sulfonierung des letzteren Körpers neben 1:4-Chlornaphtalinsulfosäure auch in kleiner Menge eine Säure entsteht, die mit der bei Sulfonierung von β-Chlornaphtalin gebildeten identisch ist. Daraus ergiebt sich, dafs dem aus Zers. des Naphtalindichlorids entstehenden α-Chlornaphtalin immer etwas von dem β-Derivat beigemengt ist. Auch aus α-Bromnaphtalin entstehen zwei Sulfosäuren, von denen die in geringerer Menge gebildete mit der aus β-Bromnaphtalin gebildeten identisch ist.

Die Prodd. der Einw. von Chlor auf die beiden Chlornaphtaline und die beiden Monosulfochloride, sowie die bei Behandlung der dabei gebildeten Körper mit alkoh. Kalilauge entstehenden Verbb. sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.



Es sind hierbei nur die Hauptprodd. der Reaktion aufgeführt; die Nebenprodd. sind noch nicht genügend untersucht. Es ergiebt sich, daſs sich die Sulfochloride gleich, die beiden Chlornaphtaline verschieden gegen Chlor verhalten, und daſs alle vier entstehenden Verbb. bei Behandlung mit alkoh. Kali eine verschiedenartige Zers. erleiden. (LChS. [15/5.]; ChN. **61**. 284—85.) BODLÄNDER.

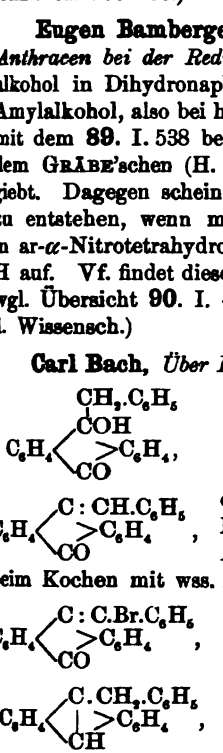
Henry E. Armstrong und **W. P. Wynne**, *Isomere Umwandlung in der Naphtalinreihe. 6. Der Einfluſs der Stellung auf die Bestimmung der Natur der isomeren Umwandlung im Falle der Mono- und Dichlornaphtalinsulfosäuren.* Bei Sulfonierung von α-Chlornaphtalin mit H_2SO_4 entstehen, wie ARNELL gefunden hat, nebeneinander das 1 : 4- und das 1 : 4'-Derivat, und zwar das letztere in gröſserer Menge, wenn die Sulfonierung bei höherer Temperatur (160°) stattfindet. Auch bei Behandlung einer k. Lsg. von α-Chlornaphtalin in CS_2 mit SO_2HCl entsteht wenig 1 : 4'-Säure; dagegen besteht das Reaktionsprodukt fast ausschlieſslich daraus, wenn es 5—6 Stunden auf 150° erwärmt wird. Wahrscheinlich ist die 1 : 4-Säure das einzige unmittelbare Prod. der Sulfonierung und die kleine bei niedrigen Temperaturen entstehende Menge der 1 : 4'-Isomeren ist auf isomere Umwandlung zurückzuführen.

Die Thatsache, daſs die α-Chlornaphtalinsulfosäure in die mehr symmetrische α-Isomere, die 2 : 1'-β-Chlornaphtalinsulfosäure in die ebenfalls symmetrische 2 : 3'-Isomere übergeht, scheint auf die Tendenz dieser Verbb. hinzuweisen, die am meisten symmetrische Form als die stabilste anzunehmen. Bei Sulfonierung der 10 Dichlornaphtaline entstehen bald α-, bald β-Sulfosäuren, bald Gemische beider. Wahrscheinlich entsteht immer zunächst die α-Säure, und diese ist in einzelnen Fällen so unbeständig, daſs sie sofort in die β-Säure übergeht. Es ist immer, wenn beide Säuren gebildet werden, möglich, durch Erhitzen die α- in die β-Säure überzuführen, wie dies z. B. bei der Sulfonierung von 1 : 2- u. 1 : 3-Dichlornaphtalin der Fall ist. Die von der SO_3H-Gruppe schlieſslich angenommene Stellung scheint durch das β-Chloratom derart bestimmt zu sein, daſs die SO_3H-Gruppe zu diesem symmetrisch ist; so geht 1 : 2 : 4'-Dichlorsulfosäure in 1 : 2 : 3'-Säure über und 1 : 3 : 4'- in 1 : 3 : 2'-Säure. Die Vff. werden das Verhalten der 1 : 4'-α-Chlorsulfosäure der 1 : 1' : 4-$\alpha\alpha$-, der 2 : 1'-

und 2 : 4'-$\alpha\beta$- und der 2 : 3- und 2 : 3'-$\beta\beta$-Dichlorsulfosäuren in bezug darauf untersuchen, ob der für die Tendenz des Moleküls eine bestimmte Gruppierung der Atome anzunehmen bestimmte Faktor die möglichst grofse Symmetrie ist. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 285—86.) BODLÄNDER.

Eugen Bamberger u. **M. Kitschelt**, *Über das Verhalten von Naphtalin und Anthracen bei der Reduktion.* Während Naphtalin bei Reduktion mit Na u. Äthylalkohol in Dihydronaphtalin übergeht (**88**. 98), erfolgt bei Reduktion mit Na und Amylalkohol, also bei höherer Temperatur, Bildung eines *Tetrahydronaphtalins*, welches mit dem **89**. I. 538 beschriebenen identisch ist, also asymmetrisch hydriert ist. Mit dem GRÄBE'schen (H. II. 137) ist es nicht identisch, da es eine andere Sulfonsäure giebt. Dagegen scheint dasselbe Tetrahydronaphtalin wie durch Na u. Amylalkohol zu entstehen, wenn man nach DANDMEYER versucht, ar-α-Tetrahydronaphtylamin in ar-α-Nitrotetrahydronaphtalin überzuführen. Anthracen nimmt stets nur 2 Atome H auf. Vf. findet diese Thatsache nur im Einklange mit den hexazentrischen Formeln (vgl. Übersicht **90**. I. 458). (B. **23**. 1561—65. 9/6. [28/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Carl Bach, *Über Benzyloxanthranol.* Durch Behandlung des Benzyloxanthranols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wurde die Acetylverbindung $C_{23}H_{18}O_3$, F. 281°, dargestellt. Beim Erhitzen des Benzyloxanthranols mit konz. H_2SO_4 auf 100° entsteht als einziges Kondensationsprod. *Dehydrobenzyloxanthranol*, dasselbe sublimiert unzersetzt in langen gelben Nadeln. Durch Einw. von Brom auf die Lsg. desselben in CS_2 bildet sich das *Bromid*, $C_{21}H_{14}OBr_2$, F. 148°; aus diesem Körper spaltet sich beim Kochen mit wss. A. HBr ab, u. es entsteht *Monobromdehydrobenzyloxanthranol*, F. 254°. Wird Benzyloxanthranol mit HJ und rotem Phosphor am Rückflufskühler gekocht, so wird es in *γ-Benzylanthracen* verwandelt, dasselbe hat die Formel:

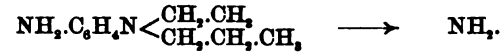


F. 119°, und bildet fast farblose lange Nadeln, deren Lsgg. in A., Ä., Bzl. bläuliche Fluoreszenz besitzen; es bildet sich auch bei Reduktion von Dehydrobenzyloxanthranol. Brom wirkt auf die Lsg. in CS_2 unter HBr-Entwickelung und Bildung des bei 113—114° schm. *Monobrombenzylanthracens*, $C_{21}H_{15}Br$. In konz. H_2SO_4 l. sich Benzylanthracen und die Lsg. hat grüne Farbe mit roter Fluoreszenz; wird sie erwärmt, bis sich beim Vermischen mit W. nichts mehr ausscheidet, so entsteht *Benzylanthracenmonosulfosäure*, $C_{21}H_{15}SO_3H$. (B. **23**. 1567—71. 28/5. Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

John A. Gardner, *Über Verbindungen tertiärer Amine mit Essigsäure und deren Homologen. Pyridin, Picolin* u. *Triäthylamin*, nicht aber *Chinolin, Dimethylanilin* u. *Anilin*, geben mit *Essigsäure, Ameisensäure* u. *Propionsäure* konstant sd. Verbb., welche sauer reagieren, durch Alkali zers. werden u. mit W. in allen Verhältnissen mischbar sind. Die Verbb. mit Essigsäure dissociieren sich beim Erhitzen, sind aber unzersetzt destillierbar. Es verbinden sich 2 Mol. Pyridin mit 3 Mol. Essigsäure, K. 139—140°; 2 Mol. Picolin mit 3 Mol. Essigsäure, K. 145—148°; 1 Mol. Triäthylamin mit 4 Mol. Essigsäure, K. 162°; 1 Mol. Pyridin mit 3 Mol. Ameisensäure, K_{20}.66°; 1 Mol. Picolin mit 3 Mol. Ameisensäure, K. 156—159°; 1 Mol. Pyridin mit 3 Mol. Propionsäure, K. 148—150°. (B. **23**. 1587—94. 9/6. [24/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

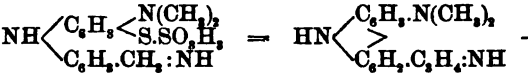
Eug. Lellmann u. **Harald Boye**, *Über die Bildung von Farbstoffen aus Tetrahydrochinolin.* Nachdem nachgewiesen war, dafs p-Amidophenylpiperidin noch die

Farbreaktionen des p-Amidodimethylanilins, aus dessen Athylpropylverbindung es durch Ringschliefsung entstanden gedacht werden kann:



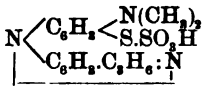
liefert, wurde das p-Diamidodiphenylpiperazin, , untersucht. Dasselbe zeigt auch Farbstoffbildung, worüber nähere Mitteilung später folgt. Denkt man sich ähnliche Ringschliefsung beim Äthyl-o-toluidin, so erhält man Tetrahydrochinolin, bei welchen sich also die Farbreaktionen des Dimethylanilins wieder finden lassen sollten.

Thatsächlich ist das *Tetrahydrochinolin* der Indamin- u. der Azofarbstoffbildung fähig. Ein Indamin ensteht durch Oxydation gleicher Moleküle Tetrahydrochinolinchlorhydrat und Amidodimethylaminchlorhydrat mit der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$-Lösung oder aus den Chlorhydraten von Tetrahydrochinolin und Nitrosodimethylanilin. Dies Indamin geht durch intramolekulare Umlagerung — beim Stehen der Lsg. — in eine Leukobase über, welche zu einem anderen Indamin oxydiert werden kann. Auch dessen Lsg. entfärbt sich bald freiwillig. Näher verfolgt wurden diese Umwandlungen beim *Tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin* (I), welches aus Tetrahydrochinolin u. Amidodimethylanilinthiosulfonsäure entsteht. Diese grüne Verb. geht beim Trocknen in eine braune über, die als *Leukoverbindung* des *Dihydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamins* (II) bezeichnet werden mufs. Reduziert man das Indamin mit Zn und HCl in der Wärme, so entsteht nach Oxydation mit $FeCl_3$ ein blauer Thiaminfarbstoff (III), welcher beständer ist als das Indamin er aber auf der Faser allmählich verblafst. Beim Kochen der Leukobase des Dihydroindamins mit W. entsteht eine neue Leukobase, wahrscheinlich nach der Gleichung:

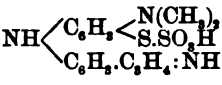


Auch Methyltetrachinolin (Kairolin) kann zu einem Indamin, dem *N-Methyltetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin* (IV) oxydiert werden.

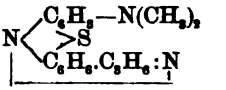
I.



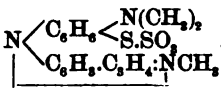
II.



III.



IV.



(B. **23**. 1374—83. 9/6. [8/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Arthur Eichengrün u. **Alfred Einhorn**, *Über p-Methoxydioxydihydrochinolin.* EINHORN hat früher (H. II. 1012) durch Reduktion von o-Nitrophenyl-β-milchsäure das Dioxydihydrochinolin erhalten, welches antipyretische Wirkung zeigt. Da diese erfahrungsgemäfs bei hydrierten Chinolinderivaten durch Einführung einer Methoxygruppe in den Benzolkern zunimmt, wurde p-Methoxydihydrochinolin dargestellt. Erhalten wurde die Verb. sowohl aus o-Nitro-m-Chlorbenzaldehyd, welcher nach PERKIN in o-Nitro-m-Chlorzimmtsäure, diese in o-Nitro-m-Chlorphenylmilchsäure verwandelt wurde. In letzterer ist Cl gegen Methoxyl austauschbar, die entstehende o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure geht bei der Reduktion in p-Methoxydioxydihydrochinolin über. Man kann auch die Nitrochlorzimmtsäure zunächst in Nitro-

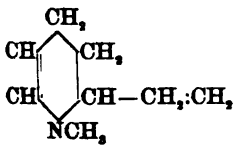
methoxyzimmtsäure u. diese erst in die Milchsäure verwandeln, doch wird schlechtere Ausbeute erhalten. Die o-Nitro-m-Chlorphenylmilchsäure wurde auch aus o-Nitro-m-chlorphenyl-p-milchsäuremethylketon — aus o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd mit Aceton — erhalten, aber in Form einer stereochemisch isomeren Verb., in welcher das Chlor nicht gegen Methoxyl ausgetauscht werden kann. Bemerkenswert erscheint, daſs o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäurealdehyd — aus o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd u. Acetaldehyd — bei der Oxydation die aus der Zimmtsäure entstehende Milchsäure liefert. Die Einzelheiten der Unters. werden später mitgeteilt. (B. **23**. 1489—94. 9/6. [24/5.] Aachen. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

H. Kiliani, *Über die Zusammensetzung des Digitonins*. Digitonin ist das neben dem Digitotoxin die Hauptmenge des Digitalins des Handels ausmachende Glykosid. Eine Spaltung desselben mittels Emulsin gelang nicht; die Spaltung wurde durch Erhitzen mit HCl ausgeführt, wobei ein in W. l. nebst einem darin unl. Prod. sich bildete. Aus der wss. Lsg. wurde durch Stehen über H_2SO_4 und Auskochen mit Methylalkohol *Galaktose* erhalten und zwar 16,5% des angewandten Digitonins. Die methylalkoholische Mutterlauge davon enthielt *Dextrose*, von der eine 10% des Digitonins betragende Menge isoliert werden konnte, während etwa 6% in der Mutterlauge verblieben. Auſser diesen beiden Zuckerarten enthält die salzsaure Lsg. eine in W. wl. Säure und schmierige Massen. Aus dem 50% des Digitonins betragenden, in W. wl. Spaltungsprodukt des Digitonins wurde durch Lösen in Chlf., Eindampfen der Lsg. und Erhitzen mit 93%igem A. am Rückfluſskühler die von Schmiedeberg als *Digitogenin* bezeichnete Substanz isoliert, deren Analyse zu der Formel $(C_5H_8O)_x$, wahrscheinlich $C_{15}H_{24}O_3$ führte. Das Digitogenin ist l. in 35 Tln. h., in mehr als 100 Tln. k. A. von 93%, in 30 Tln. Chlf., in 30 Tln. k. Eisessig und ist unl. in W. und wss. Kalilauge. Mit alkoh. Kalilauge giebt es eine in A. wl., stark alk. reagierende Kaliumverbindung; mit Barytwasser oder Phenylhydrazin reagiert es nicht. Aus 100 Tln. Digitonin wurden 17 Tle. Digitogenin erhalten; es ist aber anzunehmen, daſs von demselben mehr bei der Darst. verloren geht als von den Zuckerarten, so daſs für die Spaltung des Digitonins die Formel berechtigt erscheint:

$$C_{27}H_{44}O_{13} + 2H_2O = C_{15}H_{24}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6,$$

welche das Verhältnis Digitogenin: Dextrose: Galaktose 1,4 : 1 : 1 erfordert. Allerdings ist das Glykosid selbst noch nicht zweifellos rein dargestellt und demgemäſs dessen Formel $C_{27}H_{44}O_{13}$ noch nicht sicher. (B. **23**. 1555—1600. 29/5.) BODLÄNDER.

Alfred Einhorn, *Über die Beziehungen des Cocains zum Atropin*. Für Tropin hat BUCHKA willkürlich die LADENBURG'sche, experimentell begründete Formel $C_5H_7N(CH_3)(CH_2{=}CH_2)_\alpha$ zu:



erweitert, nach den Anschauungen des Vf.s wäre das *Anhydroncyanin* das in der Seitenkette endständig carboxylierte Tropidin. Der Beweis für die Richtigkeit beider Anschauungen ist jetzt gelungen durch Überführung des Anhydroecgonins in *Tropidin*. Letztere Base findet sich nämlich unter den Einwirkungsprodukten von HCl auf Anhydroecgonin (**89**. 89). Das dort beschriebene Goldsalz, F. 212°, war nicht rein, fortgesetzte Reinigung der Base durch Überführung in das Pikrat ergab eine Base, $C_8H_{13}N$, welche auf Grund eingehendster krystallographischer Vergleichung ihrer Pikrate, Gold- und Platindoppelsalze sich als Tropidin erwies. (B. **23**. 1338—44. 9/6. [1/5.] Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Eug. Lellmann u. M. Büttner, *Über einige Piperidinbasen*. LELLMANN hat (**87**. 521) gezeigt, daſs durch Piperidin auch bei Abwesenheit von o- und p-Nitrogruppen Br aus Brombenzol eliminiert werden kann. Vff. beschrieben die Einw. anderer halogenisierter KW-stoffe. auf Piperidin u. in einer folgenden Abhandlung die

auf Methylpiperidin. *α-Naphtylpiperidin*, $C_{10}H_7.NC_5H_{10}$, flüssig, ll. in A., Ä., Bzl., $(C_{15}H_{17}N)_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$ wl. in W.; *β-Naphtylpiperidin*, $C_{15}H_{17}N$, Prismen aus Lg., F. 57—58°, ll. in A., Ä., Bzl.; $(C_{15}H_{17}N)_2.H_2PtCl_6 + 6H_2O$, hellgelber Nd.; Anthracylpiperidin, $C_{14}H_{19}.NC_5H_{10}$, wird sehr leicht zu Anthrachinon oxydiert, und ist nur als Pt-Salz, $(C_{19}H_{29}N)_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$, analysiert; *Phenanthrylpiperidin*, $C_{14}H_{19}NC_5H_{10}$, F. 113°; $(C_{19}H_{29}N)_2.H_2PtCl_6 + 6H_2O$, wl. in W., *p-Nitro-α-naphtylpiperidin*, $NO_2.C_{10}H_6.NC_5H_{10}$, aus 1,4-Bromnitronaphtalin, gelbe Nadeln aus h. A., F. 77°; *Piperidylrhodaninchlorhydrat*, $C_6H_4.C\begin{matrix}C_6H_3.N.C_5H_{10}\\ \diagup\\ CO—O\end{matrix}\!\!>\!O\begin{matrix}\diagdown\\ C_6H_3.N.C_5H_{10}\end{matrix} + 2HCl$, aus Fluorescëinchlorid, ll. in W., das Platinsalz ist wasserfrei. (B. **23**. 1383—88. 9/6. [12/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eug. Lellmann u. **M. Büttner**, *Über β-Methylpiperidinbasen* (s. vor. Referat). *p-Nitrophenyl-β-methylpiperidin*, $NO_2.C_6H_4.N.C_5H_9.CH_3$, goldglänzende Blättchen aus wss. A., gelbe Prismen aus Lg., F. 61°; $C_{12}H_{16}N_2O_2$, $HAuCl_4 + 2H_2O$, *p-Dinitrophenyl-β-methylpiperidin*, gelbe Nadeln aus Lg., F. 67°, ll. in A., Bzl., Ä. (B. **23**. 1388—90. 9/6. [12/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Schall u. **Chr. Dralle**, *Studien über das Brasilin IV* (**88**. 247 u. 1549; **89** II. 335). Die Polybrombrasileïne lassen sich in Di- und Tribrombrasileïne, bezw. deren Acetylderivate durch Behandlung mit Zinkstaub u. Essigsäure oder Essigsäureanhydrid überführen. Es wurden folgende, sämtlich umkrystallisierbare Verbb. dargestellt: *Dibrommonoacetylbrasileïn*, $C_{16}H_9Br_2O_5(C_2H_3O) + {}^3/_4H_2O$, *Dibromdiacetylbrasileïn*, $C_{16}H_8Br_2O_5(C_2H_3O)_2 + 1{}^1/_2H_2O$, *Dibromtriacetylbrasileïn*, $C_{16}H_7Br_2O_5(C_2H_3O)_3 + {}^3/_4H_2O$, *Dibromtetracetylbrasileïn*, $C_{16}H_6Br_2O_5(C_2H_3O)_4 + 1H_2O$, *Tribrombrasileïn*, $C_{16}H_9Br_3O_5 + 1H_2O$, *Tribromtetracetylbrasileïn*, $C_{16}H_6Br_3O_5(C_2H_3O)_4 + 1H_2O$ und dieselbe Verb. mit $1{}^1/_2H_2O$. Der *Brasilintetramethyläther* existiert auch in einer amorphen, bei 82—86° schm. Modifikation, die leicht in die krystallisierte, F. 139°, umgewandelt wird; sein Refraktionsäquivalent führt bei Berechnung nach der LORENTZ'schen Formel auf Existenz von sechs Doppelbindungen, die auf die beiden Resorcinkerne entfallen, so daſs die diese verbindende Gruppe keine Doppelbindung der Kohlenstoffatome enthält. Der Tetramethyläther geht mit Brom in *Dibrombrasilintetramethyläther*, $C_{16}H_8Br_2(OCH_3)_4$, F. 215° über; bei anderer Einwirkungsweise des Broms wurde einmal ein *Monobromdibromid* des Brasilintetramethyläthers, $C_{16}H_7BrO(OCH_3)_4Br_2 + 2C_2H_4O_2$, erhalten, sonst ein Isomeres des bereits beschriebenen *Tetrabrombrasilinmethyläthers*, $C_{16}H_6Br_4(OCH_3)_4O + C_2H_4O_2$. Kaliumnitrit wirkt auf den Tetramethyläther in Eisessiglösung nicht ein, wohl aber auf das Brasilin, welches dabei in *Brasileïn* übergeht; dasselbe ist identisch mit dem auf die drei bereits bekannten Weisen bereiteten Brasileïn. Mit Hydroxylamin reagiert Brasileïn unter Bildnng des *Dioxims*, $C_{16}H_{10}O(OH)_2(NOH)_2$, mit Phenylhydrazin unter Bildung der Verb. $C_{16}H_{12}O_4(N_2HC_6H_5) + 3H_2O$. (B. **23**. 1428—37. 19/5. Zürich und Wädensweil.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Winogradsky, *Nitrifikationsorganismen*. In der Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. **90**. I. 1061) beschreibt nun Vf. zunächst die Gestalt seines Nitrifikationsfermentes. Dieselbe ist meist die eines länglichen Ellipsoids, bei den jüngeren mehr kugelig. Der kleinste Durchmesser überschreitet nicht 0,9—1,0 Mikromm., die Länge schwankt zwischen 1,1 und 1,8 Mikromm., noch längere zeigen bereits die Einschnürung, welche der Teilung vorausgeht. Manchmal beobachtet man auch spindelförmige Formen mit abgestumpften Enden, welche ausnahmsweise vorherrschend

werden oder selbst ausschliefslich auftreten. Es besteht indes kein Zweifel, dafs diese Formen demselben Organismus angehören. Die meist unbeweglichen Zellen kommen zuweilen in Bewegung, die Fl. wird dann trübe und wimmelt von sich energisch drehenden u. wendenden Zellen, am nächsten Tage ist wieder alles ruhig. Die Teilung geschieht senkrecht zur grofsen Axe, und sobald sich die Schwesterzellen verlängern, erfolgt die Teilung, eine Kette von 3—4 Individuen ist eine Seltenheit. Die ruhenden Zellen sind im allgemeinen nicht frei, sondern in gelatinösen M. geballt. Der morphologische Gesamtcharakter erlaubt nicht, die Zellen unter die Gattung Bacillus zu reihen, und Vf. giebt ihnen dafür den generischen Namen *Nitromonas*.

Die Nitromonade sammelt sich um die Stückchen Carbonat an, die zu ihrer Erhaltung in der Fl. notwendig sind, und hüllt dieselben mit ihrer gelatinösen M. vollständig ein. Offenbar ist diese unmittelbare Berührung wenigstens in allen Fll. nötig, welche sonst nicht hinreichende Mengen l. Basen enthalten. Hierbei findet eine Auflösung des Carbonats statt, und die Zellmasse hat schliefslich, wenn die Fl. in Ruhe geblieben ist, vollständig die Form der verschwundenen Mineraltrümmer. Die Menge Salpetersäure, welche erzeugt wird, ist sehr beträchtlich, in einer Kultur fand Vf. z. B. nach 14 Wochen 928,5 mg Salpetersäure, in einer anderen nach unbestimmter Zeit 603,7 mg. Diese Zahlen sind noch viel zu gering, weil die betr. Verss. ursprünglich nicht dazu bestimmt waren, die Geschwindigkeit der Nitrifikation zu bestimmen. Jedenfalls geht aus diesen und anderen Verss. des Vf. soviel hervor, dafs die Intensität der Nitrifikation mit seiner Nitromonade in Reinkultur ebenso grofs ist, wie die nach den bekannten Schlösing'schen Verss. im Boden unter möglichst günstigen Umständen. Schlösing fand, dafs während der aktivsten Periode der Erscheinung im Boden 3,4, 9,0 u. 4,1 mg N pro Tag nitrifiziert wurden. Vf. fand bei seinen Kulturen in Fll. im Durchschnitt 6,7 u. 7,7 mg pro Tag, also Zahlen, die den Schlösing'schen sehr nahe liegen oder sie überschreiten. Eine wesentliche Bedingung für die Nitrifikation ist übrigens die, dafs das Ammoniak niemals in der Fl. im Überschusse ist, so dafs man am besten dasselbe in dem Mafse zusetzt, wie es andererseits durch Nitrifikation verschwindet.

Wie schon in der früheren Arbeit des Vf. bemerkt wurde, kann die Nitromonade sich in Fll. entwickeln, welche von organischen Substanzen frei sind. Es wäre dies eine für chlorophyllfreie Organismen sehr merkwürdige Thatsache, die indes bereits von Heraeus u. Hueppe für gewisse Organismen behauptet worden ist. Vf. bezweifelt indes aus verschiedenen Gründen die Beweiskraft der Verss. der genannten Forscher und schildert nun seinerseits die Vorsichtsmafsregeln, die er ergriffen, um organische Substanzen fern zu halten. Dahin gehören peinliche Reinigung der Gefäfse, des W. u. der Reagenzien, Ausschlufs aller Kork- u. Kautschukstopfen u. s. w. Trotz dieser Mafsregeln blieb indes sowohl die Nitrifikation als offenbar auch das Wachstum des Fermentes ungehindert, und zwar auch dann, wenn das Licht vollständig ausgeschlossen war. Die Nitromonade, ein farbloser Organismus, kann also normal wachsen und seine Wirkung ausüben in einem der letzten Spuren organischer Stoffe beraubten Medium. Man mufs somit erwarten, dafs dieser Organismus fähig ist, die CO_2 der Carbonate zu assimilieren. Ein exakter Beweis für diese wichtige Thatsache wäre aber nur dadurch zu geben, dafs man den organischen Kohlenstoff in der Fl. samt den Mikroorganismen vor und nach dem Vers. bestimmt.

Die Bestimmungen wurden mit Hilfe der bekannten Chromsäureverbrennungsmethode ausgeführt. Die Verss. I bis III wurden mit natürlichem W. unter Zusatz von Mineralsalzen ausgeführt, der Vers. IV mit allen den Vorsichtsmafsregeln, die, wie oben angedeutet, zur Zerstörung der organischen Stoffe ergriffen werden konnten. Die Resultate der Verss., welche in der folgenden Tabelle gegeben werden, sind wie

folgt zu verstehen. In der ersten Querreihe steht die Menge an Salpetersäure in Milligrammen, welche während des Vers. gebildet wurde, in der zweiten ebenfalls in Milligrammen die Menge CO_2, welche nach dem Vers. aus dem organischen Kohlenstoff entwickelt werden. Davon ist abzuziehen das Gewicht des ursprünglich in der Fl. vorhandenen C, welches in den ersten drei Verss. mit natürlichem W. 6 mg CO_2 entsprach, in dem letzten Vers. aber unmerkbar war. In der dritten Querreihe stehen die nach Abzug dieser CO_2 Mengen verbleibenden CO_2-Mengen, welche auf organischen, frisch assimilierten C zu verrechnen sind, wie in der vierten Querreihe der Tabelle geschehen:

I.	II.	III.	IV.
928 mg	604 mg	? mg	83,5 mg
43,6 „	32 „	23,5 „	17,0 „
37,6 „	26 „	17,5 „	17,0 „
10,2 „	7,1 „	4,8 „	4,6 „ .

Die Salpetersäurebestimmung des Vers. III ging durch einen Zufall verloren. Die Zahlen sind beweisend, daſs die Nitromonade den C der Kohlensäure assimilieren kann, doch will der Vf. damit noch nicht eine Chlorophyllwirkung ohne Chlorophyll ausgesprochen haben. Wahrscheinlicher ist zunächst die Annahme anderer Vorgänge, z. B. der Bildung von Amiden aus CO_2 und NH_3, z. B. von Harnstoff. Wie dem aber auch sei, so ist jedenfalls nachgewiesen, daſs eine vollständige Synthese organischer Substanz durch belebte Wesen unabhängig von dem Sonnenlichte stattfinden kann, u. daſs damit einer der fundamentalsten Sätze der Physiologie nur eine beschränkte Giltigkeit hat. (Annales de l'Institut Pasteur. Sep. 1—19.) Sachsse.

Livio Sostegni u. **Antonio Sannino**, *Über die Erzeugung von Schwefelwasserstoff bei der Alkoholgärung.* Es dürfte nicht unbekannt sein, daſs nach Zusatz von Schwefelblumen zu einer zuckerhaltigen Fl., welche die alkoh. Gärung erleidet, Schwefelwasserstoff entsteht, der z. Tl. gasförmig entweicht, z. Tl. in der Fl. gel. bleibt und ihr einen knoblauchartigen Geruch verleiht. Vff. haben diese Erscheinung näher studiert und folgende Ergebnisse erhalten: Das Ferment, das den Zucker alkoh. vergärt, verwandelt den der Fl. zugesetzten Schwefel teilweise in H_2S. Das Ferment war einer Reinkultur entnommen, u. die bei den Verss. beobachteten Vorsichtsmaſsregeln schlieſsen die Möglichkeit aus, daſs verschiedene Arten von Saccharomyces zugegen waren. Die Menge H_2S steht in Beziehung zu der Menge vergorenen Zuckers u. des zugesetzten Schwefels. Je inniger man Schwefel u. Ferment miteinander in Berührung bringt, desto gröſser ist die Menge des erzeugten H_2S; letztere ist = 0, wenn keine Berührung statt hat. Die Ggw. der Luft übt auf die Vergärung des Zuckers, wie Pasteur gezeigt hat, einen günstigen, auf die Bildung von H_2S dagegen einen ungünstigen Einfluſs. Das Gegenteil findet bei Mangel oder Ausschluſs von Luft statt. (Staz. **4**. 434—47. April. 18/4. Avellino.) Le Blanc.

R. Krüger, *Bakteriologisch-chemische Untersuchung käsiger Butter.* Vf. hat eine Butter von anormaler Beschaffenheit auf ihren Gehalt u. die Art der Mikroorganismen unters, und vornehmlich drei Bakterienarten u. drei Hefearten darin gefunden. Von den Bakterien hatten zwei, Mikrok. acidi lactis u. Bac. acidi lactis die Eigenschaft, den Milchzucker in Milchsäure überzuführen, während der Bac. noch nebenher CO_2 und dementsprechend auch vielleicht A. erzeugte. Die vegetativen Zustände der Bac. stellten ihr Wachstum bei Erreichung einer bestimmten Acidität des Nährbodens ein, während der Mikrokokk. nicht einging, sondern sich nur dahin änderte, daſs er bei einer bestimmten Acidität eine Umwandlung der Eiweiſskörper in ll. peptonartige vollzog. Der Bacill. fluoresc. liq., welcher ebenfalls in der Butter aufgefunden wurde, bildete nicht, wie die meisten der sogen. Buttersäurefermente, die Buttersäure durch

direkte Zers. des Milchzuckers oder aus der durch Umbildung aus diesem entstandenen Milchsäure, sondern er spaltete die Triglyceride des Milchfettes in Glycerin u. Fettsäure, u. wandelte die letzteren in Buttersäure oder weitergehend in Ameisensäure um. Zu gleicher Zeit bewirkte er unter H_2S-Entwickelung Fäulnis der Eiweiskörper der Milch, Bildung von NH_3 und Trimethylamin aus denselben. Ferner wurde aus der Butter gelbe Hefe (Sacch. flava lactis) isoliert, welche als die Ursache der gelben Oberflächenbezüge anzusehen ist, aufserdem Sacch. acidi lactis u. Oidium lactis. Auf reinem sterilisierten Butterfett gingen alle diese Mikroorganismen schnell zu Grunde, was sich durch Verss. auch noch bei einer Reihe von anderen Bakterien, Schimmelpilzen u. Hefen nachweisen liefs. Die Verss. sollen noch mit anaeroben Bakterien angestellt werden. (CBk. **7**. 425—30. 457—68. 493—96. Königsberg. Milchwirt. chem. Laboratorium.) PROSKAUER.

Gessard, *Über die verschiedenen vom Bacillus pyocyaneus hervorgebrachten Farbstoffe.* Der Bac. pyocyan. lieferte auf Pepton, welches von Eiweifs befreit war, einen schön blauen Farbstoff, auf Eiweifs einen fluoreszierenden Körper. Auf Bouillon, die Pepton und Eiweifs enthält, erzeugte der Bac. ein Gemisch der genannten Farben. Aufserdem bildete er „auf einem geeigneten Nährboden (?) einen dritten Farbstoff, der an Farbe einem verwelkten Baumblatte" gleicht. Da also derselbe Mikroorganismus auf verschiedenen Nährböden verschiedene Farbstoffe produziert, andere Mikroben auf denselben Nährmedien denselben fluoreszierenden Farbstoff bilden, so schliefst Vf., dafs der Farbstoff nicht zu den spezifischen Eigenschaften der Mikroorganismen gehört, sondern zugleich von diesen und den Nährmedien abhängt. (Sém. 1890. 67; CBk. **7**. 508.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

A. Müntz, *Zersetzung von Düngstoffen in dem Boden.* Vf. bespricht in allgemeinen Ausdrücken, dafs neben dem neuerdings von WINOGRADSKY (**90**. I. 1061; **90**. II. 113) rein gezüchteten Nitrifikationsfermente auch ein ammoniakalisches Ferment im Boden existiert, welches den organischen Stickstoff in NH_3 überführt und somit die Nitrifikation vorbereitet. (Cr. **110**. 1206—9. [9/6.*].) SACHSSE.

A. Pagnoul, *Verlust und Gewinn der Ackererden an Stickstoff.* Bei den in den Jahren 1888 u. 1889 ausgeführten Verss. wurden Gefäfse benutzt, welche das vollständige Auffangen des aus ihnen abfliefsenden W. gestatteten. Das Gewicht der in diesen Gefäfsen enthaltenen Erden betrug 22 kg mit einer Oberfläche von 7,54 qdm. Die Erde hatte etwas Blutmehl u. Ammoniaksulfat erhalten. Der Gesamtstickstoffgehalt der 22 kg mit dem durch diese Düngemittel zugeführten N betrug 23,98 g. Von den Töpfen blieben die mit A und a bezeichneten während der ganzen Versuchszeit vegetationsfrei. B und b wurden im März jeden Jahres mit Grassamen, C und c zu derselben Zeit mit Klee besäet. Die Ernte enthielt an Stickstoff im ganzen in Grammen:

	B	b	C	c
1888	1,263	1,294	2,990	2,843
1889	0,227	0,162	1,346	1,301

Die abfliefsenden Drainwässer enthielten in Grammen:

	A	a	B	b	C	c
Ammoniakalischen N	0,025	0,017	0,024	0,020	0,021	0,016
Salpetersauren N	0,942	0,762	0,047	0,068	0,191	0,168

Endlich wurde nach Verlauf des letzten Jahres in jeder Erde der übrig gebliebene Stickstoff bestimmt. Fügt man diesem dem in beiden Jahren durch die Ernte und durch das W. entzogenen Stickstoff hinzu, so erhält man folgende Übersicht:

	A	a	B	b	C	c
N in der Erde	24,640	23,760	26,180	27,720	29,260	32,340
N in den Ernten	—	—	1,490	1,456	4,266	4,144
N in dem Wasser	0,967	0,779	0,071	0,088	0,212	0,184
Total	25,607	24,539	27,741	29,264	33,738	36,668
oder nach Abzug der obigen ursprünglichen			23,98 g:			
	1,627	0,559	3,761	5,284	9,758	12,688

Um endlich den wirklichen Gewinn der Erde allein an N zu finden, mufs man von den letzten Zahlen den Stickstoffentzug durch Ernte und W. abziehen und dann von je zwei der gleichartigen Verss. das Mittel nehmen. Man erhält dann I. für die Erde jedes Gefäfses in Grammen, II. für das ha umgerechnet in Kilogrammen:

	I.	II.
Nackte Erde	0,220	29
Erde mit Gras	2,970	394
Erde mit Klee	6,820	904

Der Entzug an ammoniakalischem Stickstoff durch W. war sonach beinahe gleich Null, der an Salpetersäure-N in der nackten Erde beträchtlich, schwach in der mit Gras, stärker in der mit Leguminosen bestandenen Erde. Die Anreicherung an N war deutlich in der nackten, stark in der mit Rasen und sehr beträchtlich in der mit Klee bestandenen Erde. (Cr. **110**. 910—12. [28/4.*].) SACHSSE.

A. Hébert, *Bildung des Ammoniaks in der Ackererde.* In sterilisierter Erde, welcher man etwas Ammoniaksalz zusetzt, wird nach Verlauf einer gewissen Zeit mehr Ammoniak wieder gefunden als gegeben war. Je gröfser indes die Menge des vor dem Beginne des Vers. gegebenen Ammoniaks war, um so kleiner wird die des entstandenen Ammoniaks. Diese Vermehrung des Ammoniaks wird nicht durch die Thätigkeit von Mikroorganismen, sondern durch chemische Prozesse bewirkt, denn sie findet auch beim Erwärmen der Erde auf 150° statt. Der Vorgang der Ammoniakbildung zeigt in seinem Verlaufe Ähnlichkeit mit einem Dissociationsprozesse, wobei wahrscheinlich die amidartigen Verbb., welche im Boden nachgewiesen sind, zerfallen. (Annales agronomiques. **15**. 355—69; BIED. **19**. 222—27. April.) SACHSSE.

A. Petermann, *Beiträge zur Stickstofffrage.* Die Verss. beziehen sich auf die Frage, wie weit der elementare Stickstoff sich an der Ernährung der Pflanzen beteiligen kann, und wurden in Vegetationskästen ausgeführt, welche Vf. früher bei einer anderen Gelegenheit (**89**. II. 1035) beschrieben hat. Die Kästen faßten jeder 1 cbm gewaschenen Quarzsand, dessen Gewicht 1400 kg betrug, und welcher im Anfange des Vers. 6,5786 g N enthielt. Ein Tropfen des Auszuges von einigen kg des Sandes, mit sterilisiertem, destilliertem W. bereitet, gab in einer KOCH'schen Gelatineröhre nach einigen Tagen mehrere Kolonieen von Mikroorganismen, die Gelatine verflüssigte sich u. der flüssige Teil gab eine schön bläulichgrüne Fluoreszenz. Trotz dieser somit nachgewiesenen Existenz von Mikroorganismen im Boden wurden doch die meisten Kästen mit dem Bodenauszuge eines Kleefeldes infiziert, von welchem ein Tropfen nach dreimal 24 Stdn. sechs Kolonieen von Mikroorganismen mit Verflüssigung von Gelatine und bläulichgrüner Färbung gab. Die Kästen erhielten überdies sämtlich bis auf einen eine passende Mineraldüngung und mehrere auch Stickstoffdüngung, bestehend aus Ammonsulfat, bez. Chilesalpeter, bez. sterilisiertem Blutmehle. Als Versuchspflanzen endlich dienten gelbe Lupinen.

Als Endresultat des Vers. stellte sich folgendes heraus: Erzieht man gelbe Lupinen in Sand, welcher Bodenbakterien enthält, aber sehr arm an Nährstoffen ist, und nimmt man ober- und unterirdische Teile der Pflanze samt dem Boden als ein Ganzes, so läfst sich zuletzt ein beträchtlicher Gewinn an Stickstoff konstatieren.

Derselbe vermehrt sich, je mehr organische Substanz erzeugt wird. Bei den Verss. des Vf's. steigt er auf das Dreifache, wenn man Mineraldünger allein anwendet. Indessen tritt auch die Erscheinung noch auf, wenn man der gelben Lupine reichlich Chilesalpeter giebt. Der Gewinn wird aber verhüllt, wenn man den Chilesalpeter durch eine äquivalente Menge Ammonsulfat oder getrocknetes Blut ersetzt, weil in diesem Falle bei der Nitrifikation ein Verlust an elementarem Stickstoff stattfindet. Im Gegensatze zu der Meinung einiger Forscher hatten die Lupinen bei den Verss. des Vf's. auch Stickstoff aus den Düngemitteln assimiliert und zur Produktion von organischer Substanz verbraucht. Die Wurzelknöllchen der Lupinen waren deutlich reicher an Stickstoff als der Rest der Pflanze, namentlich bei den Verss., welche mit einem Stickstoffgewinne abschlossen. Indessen kann diese Beobachtung nicht zur Stütze der Hypothese benutzt werden, welche in der Existenz dieser Knöllchen oder der sie bewohnenden Mikroben die einzige Ursache für die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffes sieht, weil der Gewinn an diesem nicht allein die Pflanze trifft, sondern auch den Boden, und weil ferner Stickstoffgewinne durch Anreicherung des Bodens bei Pflanzenkulturen ohne Wurzelknöllchen erzielt wurden. Die Reinkultur bewies die Identität der Mikroben des Bodens, in welchem die Lupinen gewachsen waren, mit denen, welche in den Wurzelknöllchen derselben Pflanze gefunden wurden. (Gbl. Nr. 47. 1—17.) SACHSSE.

Schuster und **Liebscher**, *Nährwert der Steinnufsspäne.* Zu den Fütterungsverss. wurden Merinoschafe benutzt, welche ein aus Steinnufsspänen, Wickfutter, Häcksel und Haferstrohhäcksel bestehendes Futter erhielten. Es wurde ein vollständiger Masterfolg erzielt, und es ist sonach höchst wahrscheinlich, dafs die Kohlehydrate der Steinnufsspäne, bez. die diesen eigentümliche Modifikation unverholzter Cellulose einen hervorragenden Anteil an der Nährwirk. der Ration gehabt haben. Die verfütterte Ration ist ohne die Steinnufscellulose eine so dürftige, dafs sie gerade zur Erhaltung des Lebens der Versuchstiere ausgereicht haben würde. Werden auch die Steinnufsspäne wohl niemals eine praktische Bedeutung als Futtermittel erlangen können, weil die Knopffabriken ihren Abfall an reinen, weifsen Drehspänen zum Polieren der Knöpfe selbst verbrauchen, so sind sie doch bei der Eigenart ihrer Zus. jedenfalls ein Futtermittel, welches im hohen Grade Interesse verdient, weil die jetzt herrschende Ansicht, nach welcher günstige Mastresultate an reiche Eiweifsnahrung geknüpft sind, und nach welcher der Nährwert der Cellulose durchaus zweifelhaft sein soll, durch obige Resultate nicht bestätigt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs ein guter Teil der spezifisch günstigen Nährwirkung von Palmkern- und Kokoskuchen, welche ebenfalls viel unverholzte Cellulose besitzen, gerade hiermit im Zusammenhange steht. (LJa. **19**. 143—48. Mai.) SACHSSE.

A. Müntz, *Gründüngung.* Vf. will die Geschwindigkeit der Nitrifikation der durch Gründüngung in den Boden gebrachten organischen Reste, im Vergleich mit derselben bei anderen N-haltigen Substanzen, Ammonsulfat und getrocknetem Blute, bestimmen. Die Bodenproben erhielten in Form dieser verschiedenen Stoffe sämtlich 1 g N pro kg. Nach Verlauf von drei Monaten waren vorhanden I. in einer leichten kalkhaltigen Erde, II in einem schweren, kalkarmen Thonboden an Salpetersäure in mg pro kg Erde:

	I	II
Mit Gründüngung (Lupine)	183	88
Mit getrocknetem Blute	161	3,6
Mit Ammonsulfat	268	5,1

In dem schweren Boden haben die organischen Reste sogar schneller nitrifiziert als das Sulfat. Vf. begründet dies mit der schlechten Durchlüftung eines solchen Bodens, die aber durch die organischen Substanzen der Pflanzen verbessert wird, weil

diese bekanntlich den schweren Boden lockerer machen. In schweren Böden ist also die Gründüngung anderen N-haltigen Düngemitteln überlegen. (Cr. **110**. 972—75 [5/5.*].) SACHSSE.

Aimé Girard, *Anwendung von Kupfersalzen gegen die Kartoffelkrankheit.* Die angewandte Cu-Lsg. war schwach u. enthielt im hl nur 2 kg Kupfersulfat u. 1 kg Kalk (im gebrannten Zustande gewogen). Besser wäre wahrscheinlich die Anwendung von 3 kg des Sulfates gewesen. Doch wurden auch mit dieser schwachen Lsg. selbst bei bereits schon ergriffenen Kulturen günstige Resultate erhalten, die sich auch bei dem geringen Preise des Heilmittels bezahlt machten. (Cr. **110**. 1089—92. [27/5.*].) SACHSSE.

Märcker, *Der Phosphorsäurehaushalt der Zuckerrübenwirtschaften.* Man geht vielfach von der Annahme aus, daſs dieser ein besonders ungünstiger sei, und daſs infolgedessen gerade diese Wirtschaften zum Ersatz der ausgeführten, angeblich groſsen P_2O_5-Mengen einer besonders starken P_2O_5-Düngung bedürftig seien. Über die durch die Ernten entzogenen P_2O_5-Mengen herrschen vielfach übertriebene Begriffe, wie Vf. durch folgende Zahlen beweist, welche pro ha gelten und den P_2O_5-Entzug unter II für die unter I stehenden Mittelernten, sowie unter IV für die unter III stehenden Maximalernten angeben. Sämtliche Zahlen in kg.:

	Hafer	Gerste	Weizen	Roggen	Kartoffel	Zuckerrübe
I	4 000	2 400	3 000	2 400	20 000	30 000
II	20,4	18,8	23,8	20,4	32,0	27,0
III	4 000	3 200	4 000	5 000	24 000	40 000
IV	27,2	25,0	31,6	25,6	38,4	36,0.

In Wirklichkeit ist die Inanspruchnahme des Bodens bezüglich der P_2O_5 nicht einmal so hoch, als diese Zahlen angeben, da aus der eigenen Wirtschaft viel davon wieder in den Boden zurückkehrt. Es gielt dies namentlich für die Zuckerrüben, sobald nur ein rationeller Betrieb geübt wird. Vf. versteht darunter, daſs sowohl die den gelieferten Rüben entsprechenden Diffusionsrückstände in die Wirtschaft zurückkehren und dort verfüttert werden, wie auch, daſs der dem gelieferten Rübenquantum entsprechende Scheideschlamm der Wirtschaft zurückgegeben wird. 1000 kg Rüben enthalten 0,90 kg P_2O_5. Diese verteilen sich auf Köpfe und Schwänze mit 15,6%, Diffusionsschnitzel 14,4%, Scheideschlamm 61,1% (zusammen 91,1%), Schnitzelablaufwasser 6,7%, Melasse 2,2%, so daſs eine Wirtschaft, welche die drei erstgenannten Materialien zurücknimmt, damit auch 91,1% der in den Rüben enthaltenen P_2O_5 zurück erhält. Vf. weist auf Grund dieser Zahlen darauf hin, eine wie wichtige Rolle in dem P_2O_5-Haushalte einer Zuckerrübenwirtschaft der Scheideschlamm spielt, da durch denselben 61,1% der P_2O_5 zurückerhalten werden, und zwar in einer Form, welche durch ihre Entstehung der präzipitierten P_2O_5 für ähnlich zu erachten ist.

Vf. gelangt somit zu dem Resultate, daſs die Zuckerrübenwirtschaften in dem P_2O_5-Haushalte auſserordentlich günstig gestellt sind und in dieser Beziehung nur noch von den Brennereiwirtschaften übertroffen werden, welche, wenn sie von dem Verkaufe der Kartoffeln absehen, überhaupt keine Verluste durch den Kartoffelbau erleiden, und auſserdem in der zum Malz benutzten Gerste eine ansehnliche P_2O_5-Menge in der Wirtschaft zurückhalten. Diese günstige P_2O_5-Bilanz der Rübenwirtschaften weist Vf. an einigen der Praxis entnommenen Beispielen nach. (NZRb. **24**. 275—79. 11/6.) SACHSSE.

Richard Niebling, *Künstliche Verdauung landwirtschaftlicher Futtermittel.* Es ist für den Landwirt zur Berechnung einer Ration nicht nur erforderlich, die Menge der Nährstoffe zu kennen, sondern auch deren Verdaulichkeit. Der einzige Weg zur Bestimmung der Verdaulichkeit der Proteïnsubstanzen war früher der Tierversuch,

dessen Umständlichkeit zur Aufsuchung einfacherer und schneller ausführbarer Wege veranlafste. Aus diesem Bestreben gingen die künstlichen Verdauungsversuche von Stutzer hervor, gegen deren allgemeinere Beweiskraft bereits mancherlei Bedenken geäufsert worden sind. Dies wurde für den Vf. die Veranlassung zur Bearbeitung der Frage, wie weit eine thatsächliche Übereinstimmung zwischen dem Tiervers. und dem Stutzer'schen Verfahren besteht. Aus seinen Verss. glaubt Vf. folgende Hauptschlufsfolgerungen ziehen zu können: Durch künstliche Verdauung eines Futtermittels nach Stutzer werden höhere Verdaulichkeitkoeffizienten erhalten, als durch den Vers. am Tierkörper mit Zugrundelegung der Pfeiffer'schen Rechenweise, u. zwar ist die Abweichung der auf beide Weisen erhaltenen Zahlen, je nach den verwendeten Futtermitteln verschieden grofs. Die Gröfse der Abweichung ist bedingt durch das verschiedene Verhalten der Eiweifsstoffe der betr. Futtermittel gegenüber 1% HCl haltigem u. 0,2% HCl haltigem Pepsin. Bei der Stutzer'schen Pepsinverdauung wird die Pepsinwirkung durch die Säurekonzentration nicht beeinträchtigt. Die Stutzer'sche Verdauung setzt sich zusammen aus einer Pepsinverdauung und einer Eiweifslsg. durch HCl. Die Stutzer'sche Pepsinverdauung u. die Pfeiffer'sche Behandlungsweise des Kots sind zu verwerfen.

Die Stutzer'sche Verdauung ist nur als konventionelle Methode anzusehen, deren Anwendung jedoch auf falscher Voraussetzung beruht. Durch Behandeln eines Futtermittels mit HCl bei 100° geht mehr Stickstoff in Lsg. als durch Behandlung desselben mit HCl bei 38—40°. Das Kochen eines Futtermittels mit HCl irgend welcher Konzentration bietet keinen geeigneten Weg, den Verdauungsversuch zu ersetzen; ebenso wenig ist hierzu die alleinige Behandlung mit Pankreassekret geeignet. Das Kochen eines Futtermittels mit verd. HCl ist für die nachfolgende Pankreasverdauung eine ebenso günstige Vorbehandlung wie die Pepsinverdauung.

Es ist wünschenswert, dafs man sich über eine wenn auch nur konventionelle, aber einfachere Methode als die Stutzer'sche einigt, nach welcher die Verdaulichkeit von Futtermitteln zu bestimmen ist. Als etwas vereinfachtes Verfahren, namentlich wegen des kürzeren Zeitaufwandes und nur einmaliger Filtration glaubt Vf. folgende Behandlungsweise in Vorschlag bringen zu können. Die Substanz wird mit 0,2% HCl bis zum beginnenden Sieden erhitzt, dann mit einigen Kubikzentimetern kons. Sodalösung neutralisiert und darauf mit Pankreasextrakt behandelt. Durch den alkal. Pankreasextrakt wird das durch Neutralisieren ausgefällte Eiweifs wieder gelöst zu Alkalialbuminat (Parapepton) Leucin u. Tyrosin. Dieser vom Vf. eingeschlagene Weg zur Bestimmung der Verdaulichkeit eines Futtermittels führt vermutlich auf kürzerem Wege zum Ziele als das Stutzer'sche Verfahren. (LJa. **19**. 149—88. Mai.) Sachsse.

Klien, *Über den direkten Übergang von Nahrungsfett in die Milch.* Vf. erwähnt den hohen Fettgehalt der Milch einer Kuh, welcher Palmkernkuchen verabreicht wurden; letztere enthielten 14% Fett. Eine Ziege, welcher als Nahrung Kleie mit allmählich sich steigernden Mengen Palmkernfett gereicht wurde, lieferte eine Milch, deren Fett eine ebenfalls wachsende Verseifungszahl (von 233 auf 241) ergab. Durch Rübölernährung fiel die Verseifungszahl wieder auf 216. (Molk.-Ztg. 1889. Nr. 41; VNa. **4**. 402.) Proskauer.

Analytische Chemie.

Walther Hempel, *Verbrennungen unter hohem Drucke.* Bekanntlich werden bei der Verbrennung von S neben SO_2 nicht unerhebliche Mengen SO_3 u. bei der Verbrennung von H, Leuchtgas oder Kohle in Luft Spuren N_2O_3 gebildet. Vf. hat unters., welchen Einfluſs die Erhöhung des Druckes auf diese Vorgänge hat. Die Verbrennungen des S wurden in eisernen Gefäfsen ausgeführt, diejenigen des N in einem

aus einem Stück Gufsstahl ausgebohrten, im Innern vollständig mit Pt-Futter versehenen Autoklaven von 28 ccm Inhalt vorgenommen. Die Entzündung geschah, indem ein 0,15—0,2 mm starker Pt-Draht mittels eines elektrischen Stromes momentan bis zum F. erhitzt wurde. Zu diesem Zwecke waren zwei starke Pt-Drähte isoliert durch das Kopfstück des Autoklaven geführt, welche gleichzeitig auch als Träger der S- u. Kohlenstücke dienten. Zur Kompression der Luft diente eine starke Druckpumpe. O und Knallgas wurden bei dem Drucke, der sich bei der Entwickelung dieser Gase im geschlossenen Raume bildet, verdichtet. O wurde durch Erhitzen gleicher Teile $KClO_3$ u. MnO_2 aus einer Eisenretorte, Knallgas mittels des elektrischen Stromes durch Zers. von mit H_2SO_4 versetztem W. in einem eisernen Digestor erzeugt, wobei letzterer als Kathode diente, während die Anode, Pt-Blech, an einen isoliert durchgeführten Pt-Draht angeschweifst war. Die Verss. wurden hinter einer aus mit Sand gefüllten Kisten dargest. Schanze ausgeführt und bei hohem Drucke mittels Spiegel beobachtet. Zur Abdichtung der Verb.-Stellen dienten Pb-Scheiben. Die Druckmessungen wurden an Manometern von Schäffer u. Budenberg vorgenommen.

I. *Verbrennung von S.* Bei gewöhnlichem Drucke bildeten sich 2% SO_2 u. 98% SO_2; bei einem Anfangsdrucke von 31at. 32,2% SO_2 u. 68,8% SO_2, bei einem Anfangsdrucke von 41,5at. 65,3% SO_2 und 34,7% SO_2, bei 72,5at. Anfangsdruck 45,5% SO_2 u. 54,5% SO_2 u. bei 75,5at. Anfangsdruck 26,4% SO_2 u. 59,84% SO_2. Aus den Verss. geht hervor, dafs unter einem Drucke von 40—50at. ca. die Hälfte des S direkt zu SO_2 verbrannt werden kann.

II. *Verbrennung des N mittels elektrolytischen Knallgases.* Wechselnde Mengen von Luft, O u. Knallgas wurden in einen Autoklaven gepreßt, in welchem sich einige ccm einer konz. KOH-Lsg. befanden, u. dann zur Verbrennung gebracht. Die gebildete HNO_3 wurde nach Schulze mittels $FeCl_2$ reduziert u. als NO bestimmt. Proportional dem Drucke stiegen die erhaltenen Mengen NO bis zu 10 ccm NO.

III. *Verbrennung des N unter gleichzeitiger Verbrennung von Kohle.* Zur Verbrennung diente Braunkohle mit 2,8% N. Die Verss. lehrten, dafs unter Anwendung starker Drucke ganz erhebliche Mengen N direkt mit O verbrannt werden können. Die Verbrennung von N erfolgt, wie Vf. durch einen Vers. mit N-freier, chemisch reiner Zuckerkohle und Braunkohle nachwies, direkt. Das Massenverhältnis der Gase zu einander u. zu der angewendeten Menge an Kohle ist, wie aus den Verss. deutlich hervorgeht, von grofsem Einflufs auf die gebildete Menge HNO_3. (B. **23**. 1455—60. 9/6. [21/5.].) Hefelmann.

L. Spiegel, *Zur Salpetersäurebestimmung nach Schulze-Tiemann.* Vf. hatte früher (ZH. 1887. 163) ziffernmäfsig nachgewiesen, dafs bei Befolgung der Schulze-Tiemann'schen Methode ein Fehler von mindestens 3% verursacht wird, wenn gegen Ende des Prozesses das im Zers.-Kolben befindliche Gas nicht durch einen CO_2-Strom verdrängt wird. Die Behauptung Tiemann's, dafs CO_2 nicht hinreichend luftfrei zu erhalten sei, bestreitet Vf., da derselbe bei Verwendung von kleinen Marmorstücken, die vor der Einfüllung in den Kipp'schen Apparat einige Zeit in warmem W. lagen, bei einem ziemlich starken CO_2-Strome in ½ Stde. nur Spuren Luft beobachtete. Als geeignetsten Apparat schlägt Vf. folgenden vor, bei dem die Herstellung eines Vakuums entbehrlich wird. In einen Rundkolben von dem üblichen Inhalte (150 ccm) ist mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens das Zuleitungsrohr und das mit dem gewöhnlichen Entbindungsstück zu verbindende Abzugsrohr eingesetzt. Ersteres endigt etwa 2 cm über dem Kolbenboden und läuft oberhalb des Stopfens in eine kugelförmige Erweiterung von etwa 50 ccm Inhalt aus. An der Ansatzstelle der Erweiterung ist ein Gasleitungsrohr eingeschliffen, das mit dem CO_2-Apparat verbunden wird. — Nachdem der Kolben mit der Substanz beschickt ist, wird CO_2 eingeleitet, bis das Gas völlig luftfrei ist, u. das Mefsrohr über das Ent-

bindungsstück gestülpt. Dann werden in die Erweiterung des Zuleitungsrohres 20 ccm frisch bereiteter und ausgekochter $FeCl_2$-Lsg. gebracht und durch Lüften des eingeschliffenen Gasleitungsrohres einfließen gelassen; ebenso werden 40 ccm konz. ausgekochter HCl nachgeschickt. Sobald die Fl. siedet, stellt man den CO_2-Strom ab, u. erst gegen Ende der Operation, wenn der Kolbeninhalt fest zu werden beginnt, läßt man den Strom wieder an. Man darf bei Anwendung des Apparates nicht mehr unausgekochte Agenzien in das Entwickelungsgefäß hineinbringen, wie es jetzt zum Ausgleiche anderer Fehler willkommen zu sein scheint (vgl. TIEMANN-GÄRTNER, Unters. des Wassers, S. 189). (B. **23**. 1361—63. 9/6. [April] Breslau.) HEFELMANN.

Otto Pettersson und **A. Smitt**, *Eine neue Methode zur Bestimmung des freien und gebundenen Kohlenstoffes in Eisen und Stahl.* (Vorläufige Mitt.) 0,4—0,8 g des Eisens, wovon am besten ein einziges dünn gehämmertes oder gewalztes Blech oder auch Feil- oder Drehspäne geeignet sind, wird in schmelzendem $KHSO_4$ aufgeschlossen. Bei Anwendung von Blech dauert die Operation nur 12—15 Minuten, bei Feil- oder Drehspänen länger. Aus dem Eisen entsteht Ferrisulfat, wobei sich eine äquivalente Menge SO_2 entwickelt; der gebundene C oxydiert sich zu CO_2, der Graphit restiert in glänzenden, krystallinischen Blättchen, welche u. Mikr. dem natürlichen Graphit vollkommen ähnlich aussehen. Durch Überleiten von CO_2-freier Luft werden SO_2 u. CO_2 entfernt u. in einer abgemessenen Menge NaOH- oder $Ba(OH)_2$-Lsg. absorbiert, wobei $BaSO_3$ u. $BaCO_3$ ausfallen. Ersteres wird durch $KMnO_4$ im geringen Überschusse zu $BaSO_4$ oxydiert, wonach die Lsg. mit HNO_3 sauer gemacht u. CO_2 in dem von PETTERSSON konstruierten Apparat bestimmt wird, wobei Al-Draht als Gasentwickler dient. In der Kalium-Ferrisulfatschmelze ist der graphitische C. Die Schmelze ist nach dem Erstarren völlig weiß u. ll. in h. HCl. Der Graphit wird auf ein kleines Pt-Filter mit Asbest genommen, getrocknet, gelinde geglüht u. gewogen. Danach leitet man einige Minuten einen Luftstrom, mit nitrösen Dämpfen beladen, durch ein Glasrohr, woran der Stiel des Pt-Filters (welches im Glühen gehalten wird) angesetzt ist. Nachdem der Graphit verbrannt ist, wägt man das Filter, welches unmittelbar zu einer neuen Bestimmung dienen kann. — Bei C-armen Eisensorten ist die Genauigkeit 0,01—0,02%; bei Gußeisen u. C-reicheren Eisensorten, wo man dieser Genauigkeit nicht nachzustreben braucht, benutzen die Vff. 0,2—0,3 g zur Analyse. (B. **23**. 1401—2. 9/6. [Mai] Stockholm. Hochschul-Lab.) HEFELMANN.

James P. Gilbert, *Über einige bei der Bestimmung der Kieselsäure in Silikaten durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten wichtige Punkte.* Vf. untersuchte die Umstände, welche bewirken, daß bei der Silikatanalyse durch Aufschließen mit Alkalicarbonat, Lösen in HCl und Eindampfen die Menge der gefundenen SiO_2 zu klein oder zu groß wird; er bestimmte die Menge der nach dem Trocknen bei verschiedenen Temperaturen l. bleibenden SiO_2 u. die Menge der mit der SiO_2 unl. gemachten Basen. Bei Unters. einer Schlacke mit 46% Kalk und 41% SiO_2 hatte Trocknen auf dem Wasserbade die SiO_2 fast ganz unl. gemacht und beim Erhitzen auf höhere Temperaturen waren die fremden Beimengungen mit der Temperatur gestiegen, bei 280° z. B. auf 3,2 mg. In einer Schlacke mit 35% CaO und 15% MgO hatte Trocknen bei 100° nicht genügt, alle SiO_2 unl. zu machen; dies wurde am besten bei 120° erreicht, während bei höheren Temperaturen sich Verbb. der MgO mit SiO_2 bildeten, aus der sich bei nachfolgender Behandlung mit HCl die SiO_2 in löslicher Form ausschied. Die der SiO_2 beigemengten unl. gewordenen Basen nahmen auch hier mit der Temperatur des Trocknens zu. Bei einem von CaO u. MgO fast freien Orthoklas trat letztere Erscheinung ebenfalls ein, dagegen nahm die Menge der l. gebliebenen SiO_2 nicht mit der Temperatur zu, war aber größer als bei der Kalkschlacke. Die beobachteten Unterschiede im Verhalten der drei Silikate liegen vielleicht einerseits daran, daß das aus der Kalkschlacke gebildete $CaCl_2$ wegen seiner W. entziehenden Wirkung die SiO_2 vollkommener unl. macht als es bei Abwesenheit von $CaCl_2$ der

Fall ist, und andererseits daran, daſs gerade die MgO, die in der Kalkmagnesiaschlacke vorhanden ist, sich bei höherer Temperatur gern mit SiO_2 verbindet, und daſs die Verb. durch HCl unter Ausscheidung l. SiO_2 zers. wird. Als SiO_2, die aus der Kalkschlacke abgeschieden war, wieder aufgeschlossen, mit HCl eingedampft u. bei 120° getrocknet wurde und dies Verfahren mehrfach wiederholt wurde, wurden aus 100% angewandter SiO_2 in den aufeinander folgenden Aufschlieſsungen erhalten: 97,24%, 96,04%, 95,17%, 94,19%. Die Abnahme nach der ersten Aufschlieſsung ist recht wohl zum Teil auf Unreinheiten der angewandten SiO_2 zurückzuführen; die Verluste in den folgenden Verss. müssen von unvollständiger Entwässerung der SiO_2 bei 120° herrühren. (Techn. quart. **3**.; ChN. **61**. 270—72.) BODLÄNDER.

J. Riban, *Trennung des Zinks von Eisen und Mangan.* Die vorhandenen Methoden zur Bestimmung des Zn bei Gegenwart von Fe u. Mn machen die vorherige Abscheidung der letzteren notwendig, was in allen solchen Fällen ein Übelstand ist, wo man etwa das Zn allein bestimmen will, ohne sich um die anderen Metalle zu kümmern. Das Verfahren, welches Vf. zur Umgehung dieser Schwierigkeiten vorschlägt, beruht auf folgenden, schon früher (**88**. 1185) vom Vf. erwähnten Grundsätzen: Zink giebt bei Gegenwart alkal. oder ammoniakal. Hyposulfate mit H_2S einen dichten, leicht auszuwaschenden u. in freier Unterschwefelsäure in der Kälte unl. Nd., während Fe unter diesen Umständen nicht gefällt wird. Um das Zn bei Gegenwart von Fe oder Mn zu bestimmen, verd. man die Fl. so weit, daſs sie in 100 ccm etwa nur 0,1 g Zn enthält, u. sättigt dann die Lsg. mit Soda bis zum Erscheinen eines kleinen bleibenden Nd., den man in einigen Tropfen HCl wieder l. Durch die Fl. leitet man in der Kälte einen H_2S-Strom, bis der gröſste Teil des Zn mit dem Schwefel aus der Reduktion des Eisenoxyds gefällt ist. Dann setzt man einen groſsen Überschuſs von Natriumhyposulfatlsg. hinzu u. setzt das Einleiten von H_2S fort. Die letzten Teile des Zn fallen aus, das Fe bleibt in Lsg. Ein Überschuſs von Hyposulfat schadet nichts. In Fällen, wo man nachher noch das Fe bestimmen will, wendet man statt der Soda Ammoniak u. statt des Na-Hyposulfats Ammoniumhyposulfat an.

Der Nd. von Schwefelzink ist dicht u. weiſs oder höchstens von Spuren Fe graulich gefärbt. Man läſst ihn 5—6 Stdn. stehen u. wäscht mit H_2S haltigem W. aus. Der im ROSE'schen Tiegel mit Schwefelblumen u. im H-Strome geglühte Nd wird wieder in HCl aufgelöst u. mit etwas Salpetersäure oxydiert. Die Lsg. wird zur Abscheidung der geringen Eisenmengen mit NH_3 übersättigt, worauf beim Kochen einige Flocken von Eisenhydroxyd erscheinen, die abfiltriert u. gewogen werden. Das Gewicht, auf Schwefeleisen umgerechnet, wird von dem Schwefelzink abgezogen. In derselben Weise wird Zn bei Gegenwart von Mn bestimmt, das gefällte ZnS enthält nur unwägbare Spuren von Mn. (Cr. **110**. 1196—99. [9/6.*].) SACHSSE.

G. Colasanti, *Eine neue Anwendung der Reaktionen von Molisch.* MOLISCH hatte (**86**. 879) zwei neue Zuckerreaktionen angegeben: Wenige Tropfen einer alkoh. Lsg. von α-Naphtol oder Thymol geben bei Hinzufügung von konz. H_2SO_4 noch in sehr verdünnten Zuckerlösungen violette Färbungen. Von vielen anderen Forschern ist gezeigt worden, daſs nicht Zuckerarten allein, sondern auch andere Stoffe wie Furfurol und Eiweiſsstoffe dieselbe Reaktion geben. Vf. hat nun beobachtet, daſs α-Naphtol mit konz. H_2SO_4 in Sulfocyaniden die gleiche Färbung hervorbringt. Arbeitet man mit einer sehr verd. Lsg. von Sulfocyankalium oder -natrium, so scheiden sich kurze Zeit nach Auftreten einer schönen blauen Farbe beim Abkühlen der Fl. äuſserst dünne Nädelchen aus, die, durch Umkrystallisieren gereinigt, nach Oxydation mit Salpetersäure ein gelbes Produkt (Martiusgelb) liefern, dessen Lsg. mit $BaCO_3$ einen Niederschlag von $BaSO_4$ giebt, ein Beweis, daſs ein oder mehrere Schwefelsäurereste in den Naphtalinring eingetreten sind. Auch im Harne, der nach den Untersuchungen GSCHEIDLEN's (**77**. 88 u. 808) u. des Vf.'s (Bull. d. R. Acad.

med. d. Roma. **14.** 184) Sulfocyanwasserstoffsäure enthält, kann dieselbe auf diese Weise nachgewiesen werden. (Gz. **20.** 299—305. Mai.) LE BLANC.

G. Colasanti, *Eine weitere Reaktion auf Sulfocyanwasserstoffsäure.* **89.** I. 230 hat Vf. darauf hingewiesen, daſs in selbst in sehr verdünnten Lsgg. von HSCN oder deren Salzen durch $CuSO_4$-lsg. eine schöne smaragdgrüne Färbung eintritt, u. daſs mit Hülfe dieses Reagens jene Säure noch in Lsgg. von 1 : 4000 nachgewiesen werden kann. — Neuere Verss. haben ihm gezeigt, daſs sich zu diesem Nachweise noch besser eine verd. Lsg. von *Goldchlorid* (1 : 1000) eignet, wenn man dieselbe schwach alkalisch macht oder noch besser mit K_2CO_3, bez. Na_2CO_3 versetzt. Es tritt dann eine prachtvoll violette Färbung auf, hervorgerufen durch fein pulverig ausgeschiedenes Gold. Bei der Prüfung von Harn (s. vorst. Ref.) tritt an Stelle der violetten Farbe eine rötliche auf. (Gz. **20.** 306—8. Mai.) LE BLANC.

Loison, *Nachweis von Terpin im Harne.* Fügt man einer alkoholischen oder wässerigen Terpinlösung einige Tropfen Salzsäure hinzu, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die beim Erhitzen Terpinol entwickelt, das nichts als eine Mischung des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$ und des Hydrates $C_{10}H_{18}O_2$ ist; bekanntlich giebt der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ u. Antimonchlorür eine schöne rote Färbung; es genügt daher, die Dämpfe des Terpinols auf das Trichlorid des Antimons zu leiten, um eine charakteristische rote Färbung zu erzielen. Vf. verdampft 500 ccm Harn im Wasserbade bis zur Extraktkonsistenz, behandelt den Rückstand mit 8—10 ccm kochenden Alkohols, worauf er filtriert u. von neuem verdampft, so daſs 5 ccm Flüssigkeit erhalten werden. Zu diesen 5 ccm giebt man einige Tropfen Salzsäure, erhitzt im Proberöhrchen u. leitet den Dampf in ein Röhrchen, das Krystalle von Antimonchlorür enthält, welch' letzteres sich beim Vorhandensein von Terpin lebhaft rot färbt. Vf. konnte auf diese Weise Terpin im Harne eines Kranken nachweisen, der die Arznei durch drei Tage, u. zwar 0,50 cg per Tag, eingenommen hatte. (Un.; PP. **23.** 423.) ARENDT.

O. Langkopf, *Eisenalbuminat und Eisenpeptonat, sowie Nachweis des Peptons im Eisenpeptonat.* Als einfachstes Mittel zur Unterscheidung von Eisenalbuminat und Eisenpeptonat empfiehlt Vf. das Verhalten der Lsgg. derselben gegen HCl in der Wärme. Alk., neutrales, resp. schwach saures Eisenalbuminat wird mit einem gleichen Volum verd. HCl vermischt u. zers.; es entsteht ein brauner Nd. von Eisenalbuminat. Beim Kochen geht das Fe des Eisenalbuminates als Fe_2Cl_6 in Lsg. unter vollständiger Abscheidung des Albumins, das als weiſser Nd. zurückbleibt. Eisenpeptonat liefert zunächst auch einen Nd. von Eisenpeptonat, welches sich beim Erhitzen vollständig u. klar auflöst unter Bildung von Fe_2Cl_6, u. in W. l. Pepton, das weder k. noch h. durch Säuren gefällt wird. Nach Fällung des Fe_2Cl_6 mittels NH_3 weist Vf. Pepton in dem schwach salzsauer gemachten Filtrate durch Gerbsäure, schmutzigweiſser Nd., nach oder übersättigt mit konz. HNO_3 und fügt wieder NH_3 oder KOH hinzu, worauf die Fl. gelb bis bräunlich wird. Die Xanthoproteïnreaktion giebt Albumin erst beim Erwärmen, Pepton schon in der Kälte. Phosphorwolframsäure liefert in essigsaurer Peptonlsg. einen weiſsen Nd. Im Liquor ferri peptonati Pizzala konnte Vf. entgegen E. GEISSLER, jedoch übereinstimmend mit E. DIETERICH, Eisenpeptonat nicht nachweisen; das Präparat ist Eisenalbuminat, dem etwas Peptonlsg. zugesetzt ist. (PZtg. **35.** 347.) HEFELMANN.

T. C. van Nüys u. R. E. Lyons, *Eine Methode zur Bestimmung des Eiweiſs im Harn.* Man fällt das Eiweiſs durch Versetzen des filtrierten Harns mit dem gleichen Volum von ALMÉN's Gerbsäurelösung, filtriert durch ein trockenes Filter u. bestimmt den Stickstoff in einem Teil des Filtrats nach KJELDAHL. Eine andere Portion des Harns wird der Verdünnung durch die Gerbsäurelösung entsprechend mit W. verd. und in einem gleich groſsen Volum wie zuvor der N nach KJELDAHL bestimmt. Die Differenz ergiebt durch Multiplikation mit 6,37 die Menge des Eiweiſs

im Harn. Zahlreiche Kontrollbestimmungen ergaben, verglichen mit der gewichtsanalytischen Bestimmung, einen durchschnittlichen Fehler von 0,0092 % Eiweiſs bei einem Gesamtgehalt von 0,0506—1,1292 %; der Maximalfehler war 0,0357 % bei 0,4399 % Eiweiſs, der Minimalfehler 0,0006 % bei 0,0506 % Eiweiſs. Harnsäure wird auch aus Harn, der daran sehr reich ist, nur in kleinen Mengen durch ALMÉN's Lsg. gefällt. (Am. Ch. **12**. 336—51. März. Bloomington.) BODLÄNDER.

E. Salkowski, *Beiträge zur Chemie des Harns.* Die Verss., welche Vf. mitteilt, wurden ausgeführt von KEN TANIGUTI. I. *Quantitative Bestimmung des Kreatinins.* Zum Nachweise des Kreatinins in ammoniakalischem Harne hat sich Vf. schon vor einiger Zeit einer etwas modifizierten Methode bedient. Der beim Destillieren des Harns mit Schwefelsäure gebliebene Rückstand wurde mit W. verd., mit Barytwasser gefällt, filtriert, das möglichst barytfreie Filtrat mit HCl neutralisiert, eingedampft, der Rückstand mit A. ausgezogen, der alkoh. Auszug mit Chlorzink u. etwas Natriumacetat versetzt. Da dieses Verfahren vor dem gewöhnlichen den Vorzug hat, daſs etwa vorhandenes Kreatin nicht der Bestimmung entgeht, sondern als Kreatinin mitbestimmt wird, so wurde seine Anwendbarkeit auf genuinen Harn geprüft. Hierbei wurde der Harn nicht destilliert, sondern einfach mit Schwefelsäure eingedampft u. sonst wie oben verfahren. Das ausgeschiedene Kreatininchlorzink wurde gewogen, seine Menge mit $^{10}/_{8}$ multipliziert u. schlieſslich durch Zinkbestimmung auf seine Reinheit geprüft. Der Ausfall der Versuchsreihe war erträglich u. forderte jedenfalls zu einer vergleichenden Prüfung des neuen Verfahrens gegenüber dem älteren NEUBAUER'schen auf. Das Resultat der Versuchsreihen war ein sehr unbefriedigendes. In einigen Fällen ergab die neue Methode einen erheblich höheren Wert als die alte. Die Erscheinung lieſse sich dahin deuten, daſs der betreffende Harn neben Kreatinin auch Kreatin enthielt, welches nach diesem Verfahren augenscheinlich als Kreatinin mitbestimmt wird, beim älteren Verfahren dagegen nicht oder nur teilweise. In anderen Fällen lag dagegen der nach dem neuen Verfahren erhaltene Wert erheblich unter dem nach NEUBAUER erhaltenen, u. nur in wenig Fällen war die Übereinstimmung einigermaſsen befriedigend zu nennen. Es müssen also in dem neuen Verfahren Momente vorhanden sein, welche unter Umständen einen Verlust an Kreatinin herbeiführen können.

II. *Bestimmung des Acetons im Harne.* Die angewendete Methode bestand darin, daſs der Harn stark angesäuert (300 ccm Harn mit 5 ccm konz. Schwefelsäure), soweit als möglich abdestilliert, das Destillat mit Natronlauge alkal. gemacht, mit Jod-Jodkaliumlsg. versetzt u. 24 Stdn. sich selbst überlassen wurde. Nach dieser Zeit wurde das Jodoform gesammelt, getrocknet u. gewogen. Weitere, vom Vf. selbst angestellte Verss. ergaben indes, daſs 5 ccm Schwefelsäure auf 300 ccm Harn nicht ausreichen, um alles Aceton zu erhalten, sondern daſs hierzu mindestens 10 ccm erforderlich sind. Mit dem Ausdrucke „Aceton" will Vf. übrigens nicht sagen, daſs das Aceton im Harne präformiert sei, die Verss. zeigen vielmehr in Übereinstimmung mit allen sonstigen Erfahrungen, daſs im Harne kein Aceton vorhanden, sondern eine acetonbildende Substanz. Auffallender Weise schien es dem Vf. öfters, als ob beim Auffangen des Destillats in einzelnen Fraktionen von etwa 50 ccm u. Fällung derselben, jede für sich, mehr Jodoform erhalten würde, als bei einmaliger Destillation bis zu Ende und Fällung des ganzen Destillats auf einmal. Die Ursache der Erscheinung ist noch unbekannt.

III. *Zur Kenntnis der ammoniakalischen Harngärung.* Nach früheren Angaben des Vf.'s (**89**. I. 261) erfahren die im Harne enthaltenen flüchtigen Fettsäuren bei der ammoniakalischen Gärung des Harns eine erhebliche Zunahme. Vf. lieſs diese Beobachtungen durch TANIGUTI wiederholen, wobei sich zeigte, daſs die erhaltenen Fettsäuren ganz überwiegend aus Essigsäure bestanden. Weitere Verss. desselben beziehen sich auf die Abstammung der Fettsäuren, welche Vf. auf Kohlehydrate

zurückgeführt hatte. Letztere sind auch nach UDRANSZKY die Muttersubstanzen der aus dem Harne darstellbaren Huminsubstanzen. In diesem Falle müfste man erwarten, dafs die Ausbeute an Huminsubstanzen aus gefaultem Harne sehr viel geringer sein müfste, sofern die Kohlehydrate auch die Muttersubstanzen der hier auftretenden flüchtigen Fettsäuren sind. TANIGUTI hat deshalb die Quantität und Zus. der Huminsubstanzen näher untersucht. Es zeigte sich hierbei, dafs die Menge der aus dem ammoniakalischen Harne erhaltenen Huminsubstanzen erheblich gröfser ist als die aus dem frischen Harne erhaltene. Die huminartigen Substanzen, welche man aus ammoniakalischem Harne beim Kochen mit Säuren erhält, sind mit denen des frischen Harns nicht identisch u. bilden sich nicht aus Kohlehydraten, sondern aus anderen Harnbestandteilen. (Z. **14**. 470—90. 28/5. [20/4.] Berlin. Chem. Laborat. des pathol. Inst.) SACHSSE.

H. Beckurts, *Die Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate.* (Nach Unterss. von B. HOLST u. H. BECKURTS). Zur Best. von Strychnin u. Brucin in den Brechnüssen sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, von welchen nach den Unterss. des Vf's. die DIETERICH'sche Methode befriedigende Resultate giebt, wenn mit einem Extraktionsapparate von BARTHEL (Hlf. 1888. 32) unter sorgfältigstem Wattenverschlufs (2 cm hohes Wattepfröpfchen) u. Anwendung von Ä. gearbeitet und das Gemisch der alkaloidhaltigen Substanz mit Kalk sofort extrahiert wird. Bei längerer Berührung der Alkaloide mit dem Kalk findet teilweise Zers. der Alkaloide statt. Diese tritt infolge der herrschenden höheren Temperatur ebenfalls ein, wenn die Extraktion im BARTHEL'schen Apparate mit Chlf. oder in dem Apparate von SOXHLET mit Ä. oder Chlf. ausgeführt wird. Vf. schlägt nun zur Feststellung des Alkaloidgehaltes in Extractum und Tinctura Strychni folgendes mafsanalytische Verfahren vor: 10 g gepulverte Strychnossamen werden in einem Extraktionsapparate mit einem Gemische von 75 Tln. Chlf. und 25 Tln. ammoniakhaltigem Spiritus ausgezogen. Von dem Auszuge wird das Chlf. abdestilliert und der Rückstand nach Verjagung des Spiritus mit einer Mischung von 5 ccm W., 5 ccm 10%ig. Ammoniak und 5 ccm Ä. aufgenommen und die Lsg. in einem kleinen Scheidetrichter dreimal mit 20, 10 u. 10 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Von den Chloroformauszügen wird das Chlf. abdestilliert, der Rückstand im Kölbchen bis zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, mit 15 ccm Zehntelnormalsalzsäure aufgenommen, 5 Min. auf dem Wasserbade digeriert, filtriert, mit heifsem W. nachgewaschen und mit $^1/_{100}$ Normalnatron der Überschufs an Säure unter Anwendung von Kochenille als Indikator zurücktitriert. Durch Subtraktion der verbrauchten ccm $^1/_{100}$ Normalnatronlsg. von 150 erhält man die Anzahl ccm $^1/_{100}$ Normalsalzsäure, welche zur Bindung der in 10 g des Samens enthaltenen Alkaloide erforderlich gewesen sind. 1 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure = 0,00364 g Alkaloid bei der Annahme, dafs Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen vorhanden sind. Da über den Gehalt der Semina Strychni an Gesamtalkaloid abweichende Angaben vorhanden sind, so wurden nach diesem gut übereinstimmende Resultate liefernden Verfahren Brechnüsse aus Bombay, Malabar, Cochin, Madras u. Kalkutta untersucht. (Forts. folgt.) (Ar. **228**. 330—338. 2/6. [10/2.] Braunschweig. Chem.-pharmaz. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

H. J. Patterson, *Die Anwendung von Tierkohle bei der Bestimmung des Fettes (Ätherextraktes) in Futterstoffen.* Vf. bringt bei der Bestimmung des Ätherextraktes in Futterstoffen zwischen die Substanz und das Siedekölbchen eine Schicht mit Ä. extrahierter Tierkohle. Durch die Filtration der äth. Lsg. des Fettes durch die Tierkohle wird erreicht, dafs das Fett von reiner Beschaffenheit ist, und dafs man aus derselben auf die Art des Fettes richtige Schlüsse ziehen kann. Kontrollversuche, bei denen reine Fette und Öle, die von Baumwolle absorbiert waren, mit und ohne Anwendung von Kohle mit Ä. extrahiert wurden, ergaben vollkommene Über-

einstimmung der nach beiden Methoden erlangten Zahlen. Sehr erhebliche Differenzen dagegen (von 2—100% des Wertes) wurden bei der Bestimmung des Ätherextraktes verschiedener Futterstoffe erhalten. Die Ursache der Differenzen liegt in der gröfseren Reinheit des bei Anwendung von Kohle erhaltenen Extraktes. Dieselbe absorbiert geringe Mengen W. die in der Substanz zurückgeblieben sind, und die Säuren, die in den Futterstoffen vorhanden sind oder sich bei der Ätherextraktion bilden. Bei Anwendung von Kohle wird auch die Schwierigkeit gehoben, dafs die Menge des Ätherextraktes mit dem Alter der Probe zunimmt. (AmCh. **12**. 261—65. 8/2.; Md. Agr. l'Expt. Station.) BODLÄNDER.

A. Leclerc, *Untersuchung und Bestimmung der Stärke.* Vf. benutzt zur Trennung u. Bestimmung von Stärke in Futterstoffen eine konz. Zinkchloridlsg., worin mit Ausnahme von Zucker die anderen Hauptbestandteile der Nahrungsmittel unl. sind. Cellulose und Fett l. sich nicht, sobald die $ZnCl_2$-Lsg. neutral ist, und auch die N-Stoffe sind darin nur in verschwindend geringer Menge l. Das Reagens stellt man sich durch Lösen von Zink in HCl dar, versetzt die Lsg. mit konz. $KMnO_4$-Lsg., bis völlige Entfärbung eingetreten ist, darauf mit einem Überschufs von ZnO, filtriert u. bringt die Lsg. auf D. 1,430—1,450. 2—5 g der zu unters. Substanz werden in einem 200 ccm-Kolben mit 10 ccm W. gut angefeuchtet u. mit 180 ccm der obigen $ZnCl_2$-Lsg. versetzt, auf einem Salzbade 1 Stunde lang auf 108° erhitzt, erkalten gelassen, der Inhalt in ein 250 ccm-Mafskölbchen gebracht, das erste Gefäfs mit Chlorzinklsg. ausgewaschen u. auf 250 ccm verdünnt. Hierauf filtriert man 2,5 ccm ab, säuert, um eine Ausscheidung von Zinkoxychlorid zu verhindern, mit 2 ccm HCl an und fügt nunmehr 75 ccm 90%igen A. hinzu. Die Stärke wird hierbei gefällt, und der Nd. setzt sich langsam ab; er enthält sämtliches Dextrin und alle Stärke, während der Zucker in Lsg. geblieben ist, und wird auf einem tarierten Filter gesammelt. Das Auswaschen geschieht zuerst mit etwas angesäuertem A. (5 HCl auf 1 l A. von 90%), dann mit reinem A. Hierauf trocknet und wägt man den Nd. Da die Stärke geringe Mengen von Mineralstoffen enthält, so wird sie eingeäschert und ihr Aschengehalt vom Resultate in Abrechnung gebracht. Die im Nd. enthaltenen N-Stoffe erwiesen sich bei den verschiedenen Verss. von gleichbleibender geringer Menge; 150 mg des Nd. enthielten 1,5—2 mg N-haltige Substanzen. (JPCh. [5.] **21**. 641—45. 15/6. Paris.) PROSKAUER.

E. Preuss, *Anwendung der Soldaini'schen Lösung zur quantitativen Invertzuckerbestimmung.* Die hierauf bezüglichen Verss. sind keineswegs so neu, als dies nach Ost's Arbeit (**90**. I. 946) scheinen könnte, indes führten dieselben zu keinem genügenden Resultate, weil es an einer Methode fehlte, das SOLDAINI'sche Reagens immer von gleichmäfsiger Beschaffenheit darzustellen. Nachdem es dann SCHELLER u. STRIEGLER gelungen, eine Methode zu finden, nach welcher man ein haltbares Reagens von konstanter Zus. leicht darstellen kann (15,8 g $CuSO_4.5H_2O$ werden in eine h. Lsg. von 493 g $KHCO_3$ eingetragen, die Lsg. nach dem Erkalten zu 2000 ccm aufgefüllt), ist das Reduktionsvermögen dieser Lsg. gegen Invertzucker vom Vf. bei 10 Minuten Kochdauer bestimmt worden (vgl. **90**. I. 448), während HAMMERSCHMIDT eine Tabelle für 5 Minuten Kochdauer aufstellte. Der Hauptvorzug der SOLDAINI'schen Lsg. vor der FEHLING'schen beruht darin, dafs sie in den Gemischen von Rohrzucker u. Invertzucker mit Sicherheit die Anwesenheit des letzteren erkennen läfst, ohne dafs die Saccharose mit in die Rk. hineingezogen wird. Hat man es dagegen mit Lsgg. nur einer Zuckerart zu thun, so liegt kein Grund vor, von der allbewährten FEHLING'schen Lsg. abzugehen, die, wenn beide Komponenten erst vor dem Gebrauche gemischt werden, mindestens ebenso haltbar ist. (PZtg. **35**. 331. 28/5.) SACHSSE.

C. W. Heaton und **S. A. Vasey**, *Einfache Methode zur Bestimmung von Harnstoff.* Das Verfahren der Vff. ist nur zum ärztlichen, klinischen Gebrauche bestimmt

und verzichtet auf exakte Resultate. Aus einer gemessenen Menge Harn wird mittels Hypobromitlsg. N in Freiheit gesetzt u. in einem als Eudiometer dienenden Kölbchen die durch den entwickelten N verdrängte Luft über W. aufgefangen. Nach beendeter Gasentwickelung dreht man das Eudiometerkölbchen, mit dem Daumen verschlossen, um so dafs die Mündung nach oben kommt, füllt das Kölbchen wieder mit W. u. berechnet aus der zum Auffüllen verbrauchten Menge W. das Vol. N und — unter Berücksichtigung, dafs nur 92% des gesamten N bei der Hypobromitmethode frei werden — den Gehalt an Harnstoff. (The Lancet 10. 5; Anl. **15**. 106—7.) HEFELMANN.

Edm. O. v. Lippmann, *Wie hat sich in dieser Campagne das Pellet'sche Wasserdigestionsverfahren bewährt?* Vf. bespricht das Verfahren und die darüber auch von anderen Seiten gemachten Mitteilungen u. fordert zur Anstellung weiterer Verss. darüber auf. (Vortrag, gehalten in der Sitzung des Zweigvereins für Halle u. Umgeg. [29/3.*]; ZRüb. 1890. 422—23.) SACHSSE.

Nachweis und Bestimmung *des Petroleums im Terpentinöle.* H. A. ALLEN behandelt bekanntlich das betr. Öl mit konz. H_2SO_4, wodurch die Terpene in polymere Verbb. teeriger Konsistenz verwandelt werden, während Petroleum kaum angegriffen wird. Durch Einw. von Dampf sammelt sich letzteres auf dem Destillate an. Die Methode arbeitet nur langsam u. liefert nur einigermafsen genaue Resultate. Ein neues Verfahren gründet sich auf das Verhalten von Terpentinöl u. Petroleum zu rauchender HNO_3. Petroleum wird in der Kälte kaum angegriffen, während Terpentinöl zu verschiedenen, in W. ll. aromatischen u. aliphatischen Säuren leicht oxydiert wird. Zur Ausführung der Scheidung versieht man einen 750 ccm-Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen u. verbindet denselben mit einem Tropftrichter einerseits u. einem Rückflufskühler andererseits. In dem gekühlten Kolben bringt man durch den Tropftrichter 100 ccm Öl nach und nach mit 400 ccm rauchender HNO_3 (D. 1,4) unter Umschütteln zusammen und läfst bis zur vollendeten Rk. stehen. In einem Scheidetrichter wäscht man die gebildeten organischen Säuren aus und hebt das in W. unl. Petroleum ab. Die höher sd. Petroleumarten, die lediglich zur Verfälschung des Terpentinöles dienen, leisten der Einw. rauchender HNO_3 den gröfsten Widerstand. Resultate befriedigend. (Org.; SchwW. **28**. 180—81.) HEFELMANN.

Eugen Dieterich, *Extractum Malti.* Auf Grund mehrfacher Verss. wird folgendes Verfahren zur Bestimmung des Dextrins im Malzextrakte emfohlen: 5 g Malzextrakt in 25 ccm W. gelöst werden in langsamem Strahl unter Umrühren mit 400 absol. A. versetzt, 12 Stunden zum Absetzen beiseite gestellt und die klar gewordene Fl. filtriert; der Nd. wird auf dem Filter zweimal mit absol. A. gewaschen und in 60 ccm W. gel. Darauf kocht man die Lsg., filtriert sie und bringt sie nach dem Abkühlen auf 100 ccm. Diese Dextin-Maltoselsg. benutzt man zu folgenden Bestimmungen:

A. Man erhitzt 50 ccm der Lsg. mit 4 ccm 25 % HCl in einem Becherglase mit aufgelegtem Uhrglase 3 Stunden lang im Wasserbade, so dafs das Becherglas bis zum Rande in das kochende W. des Bades eintaucht, setzt darauf das Erhitzen nach Entfernung des Uhrglases noch ½ Stunde fort, kühlt dann ab, neutralisiert u. füllt wieder auf 50 ccm auf. 25 ccm der Fl. verwendet man alsdann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers nach ALLIHN. Findet man mehr als 10 % Dextrin, so empfiehlt es sich, den Vers. mit 20 ccm zu wiederholen.

B. 25 ccm der Maltose-Dextrinlsg. verwendet man zur gewichtsanalytischen Bestimmung der mitgefällten Maltose nach SOXHLET; aus der erhaltenen Cu-Menge findet man nach der WEIN'schen Tabelle die Maltose und berechnet letztere durch Division mit 0,95 auf Traubenzucker. Aus der Differenz beider Traubenzuckermengen (A und B) findet man durch Multiplikation mit 0,9 das Dextrin. (Hlf. 1889. 42—49. Berlin 1890.) PROSKAUER.

Max Saupe, *Zur Fettbestimmung in Seifen.* Vf. schlägt die LIEBERMANN-WOLFF'sche Ätherausschüttelungsmethode bei der Milchfettbestimmung zur Bestimmung der Fettsäuren in Seifen vor und verfährt in folgender Weise: 2,00 g der fein geschabten Seife werden in einem Schüttelcylinder mit gut schliefsendem Stopfen in 50 ccm W. gelöst., worauf 5 ccm verdünnt H_2SO_4 zugefügt werden. Nunmehr läfst man 54 ccm wasserhaltigen Ä. aus einer Bürette zufliefsen und schüttelt mehrmals durch. Nach 3—4maligem Schütteln setzt sich die ätherische Fettlösung klar ab. Man pipettiert 20 ccm in ein kleines Becherglächen ab und verdunstet den Ä. auf einem auf 100° erhitzten Trockenschranke. — Die äth. Fettlösung soll sich (entgegen den bei der Milchfettbestimmung nach LIEBERMANN-WOLFF gemachten Erfahrungen. Der Ref.) völlig wasserfrei abscheiden, bei genauer Einhaltung der obigen Mengenverhältnisse. Vf. empfiehlt sein Verfahren an Stelle der bisher in der Praxis allgemein befolgten Methode von L. MAYER. — Resultate gut. (PCH. **31**. 314—15. Dresden.) HEFELMANN.

von Raumer, *Untersuchung und Beurteilung des Honigs.* Vf. hebt besonders folgende Punkte hervor: 1. Bei der Vergärung des Honigs ist ein Zusatz von Hefenährstoffen, wie ihn GASTINE vorschreibt, nicht nötig, da eine wesentliche Weitervergärung der Dextrine bei unrichtiger Auswahl der Hefe trotzdem nicht möglich ist. 2. Bei der Vergärungsprobe ist es durchaus nicht gleichgiltig, welche Hefe verwendet wird. Weinhefe greift die Dextrine des Honigs am wenigsten an, Bierhefe mehr, bringt aber auch noch keine vollständige Vergärung zu stande; bei Anwendung von Preſshefe und bei richtiger Gärungstemperatur ist in den meisten Fällen eine vollständige Vergärung beobachtet worden, so daſs Vf. vorschlägt, bei Honigprüfungen stets nur Preſshefe zu verwenden, um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen. — WILL fordert, mit Rücksicht auf die Arbeiten HANSEN's, daſs möglichst nur mit Reinkulturen gearbeitet werde, da die Prüfung auf die Gärkraft der zu verwendenden Hefe, wie dies HILGER vorschlägt, nicht allein genügt. (VBayr. IX; PCH. **31**. 322.) HEFELMANN.

R. Kayser, *Über Wachsuntersuchungen.* Vf. bestätigt die der Ansicht BUCHNER's, nach welcher dem weiſsen Wachs höhere Säure- und Ätherzahlen zukommen, gegenüberstehenden Arbeiten von DIETERICH u. BÖTTGER. Es liegt kein Grund vor, bei der Beurteilung von weiſsem Wachs andere Grenzahlen anzunehmen als bei gelbem Wachs. Vf. macht noch darauf aufmerksam, daſs die verschiedenen Schichten der Wachskerzen oft aus ganz verschiedenem Material gefertigt sind. Eine Verunreinigung kann, wie BÖTTGER bemerkt, dadurch bedingt werden, daſs die Kunstwaben meist aus Ceresin gefertigt sind. (VBayr. IX; PCH. **31**. 322.) HEFELMANN.

A. Hilger, *Die Beurteilung gemahlener Gewürze.* Nachstehende Resolutionen wurden auf Antrag des Vf's. gefaſst: 1. Bei der mikr. Unters. der Gewürze müssen die staubfreien Teile zunächst von den gröberen mittels eines entsprechenden Siebes getrennt werden. Von gröberen Teilen sind, soweit möglich, mikr. Schnitte anzufertigen u. zu unters. Mindestens sechs einzelne Proben sind dem vorliegenden Materiale zu entnehmen u. der mikr. Unters. zu unterziehen. Die Anfertigung von Dauerpräparaten bei verfälschten oder nicht als marktfähig befundenen Waren ist zum Zwecke der Verwendung als Corpus delicti dringend notwendig. 2. Bei der Feststellung des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) empfiehlt sich, je nach dem Resultate der mikr. Unters., ein Schlämmprozeſs. 3. Geringe Beimengungen vereinzelter Stärkekörner des verschiedenartigsten Ursprunges bei gemahlenen Gewürzen beeinträchtigen noch nicht die Marktfähigkeit der betr. Ware. Safran, welchem vereinzelte Gewebselemente vom Griffel, den Blättern der Blüte oder anderen Teilen der Safranblüte beigemengt sind, ist noch als marktfähig zu bezeichnen, nicht zu beanstanden. Die beobachtete Beimengung kleiner Mengen Gewebsteile von Nelkenstielen bei Nelken läſst die Ware

ebenfalls noch als marktfähig erscheinen. 4. Als reine Ware soll bei der Prüfung der gemahlenen Gewürze nur jene Ware bezeichnet werden, welche vollkommen frei von jeder fremden Beimengung gefunden wird. 5. Als höchste Grenzzahlen des Aschengehaltes bei der Beurteilung als marktfähige Ware sind festzustellen (bei lufttrockener Ware) für:

	Mineralbestandteile: Asche	in HCl unl.
Schwarzer Pfeffer	6,5 %	2,0 %
Weifser „	3,5 „	1,0 „
Zimmt	5,0 „	1,0 „
Nelken	7,0 „	1,0 „
Piment	6,0 „	0,5 „
Muskatblüte (Macis)	2,5 „	0,5 „
Muskatnufs	5,0 „	0,5 „
Safran	8,0 „	0,5 „
Ingwer	8,0 „	3,0 „
Kümmel	8,5 „	2,0 „
Fenchel	10,0 „	2,0 „
Cardamomen	10,0 „	2,0 „
Anis	10,0 „	2,0 „
Majoran	10,0 „	2,0 „
Paprika	5,0 „	0,5 „

(VBayr. IX; PCH. **31**. 323.) HEFELMANN.

J. A. Wilson, *Notiz über die Bestimmung von Harz nach Gladding's Methode.* Man mufs dabei sehr darauf achten, dafs jede Spur neutralen Fettes verseift ist, weil dasselbe sonst in die äth. Schicht übergeht und das Resultat beeinflufst. Diese Fehlerquelle ist besonders bei Unters. von Seifen zu beachten, die auf kaltem oder halbkaltem Wege hergestellt sind. (ChN. **61**. 255.) BODLÄNDER.

Leo Vignon, *Neue Methode zur Analyse industrieller Wässer.* Um die in einem Kesselspeisewasser enthaltenen Dicarbonate und anderen Salze der Erdalkalien unschädlich zu machen, genügt Zusatz von Natriumcarbonat in der berechneten Menge. Dabei ist zu beachten, dafs das zur Zers. der Erdalkalidicarbonate zugesetzte Natriumcarbonat sich mit diesen in Erdalkalicarbonat und Natriumdicarbonat umsetzt; aus letzterem entsteht im Kessel wieder Natriumcarbonat, so dafs es genügt, ein für allemal so viel Natriumcarbonat in den Kessel zu geben, als zur Zers. der in einer Kesselfüllung vorhandenen Erdalkalidicarbonate nötig ist. Aufserdem mufs jeder Füllung so viel Natriumcarbonat zugesetzt werden, als zur Umwandlung der Sulfate, Chloride und Nitrate des Kalks und der Magnesia in ihre Carbonate nötig ist. Die in den Kessel ein- für allemal zu gebende Menge Natriumcarbonat erfährt man unter Berücksichtigung der in dem Kessel enthaltenen Menge W. durch Titrierung des Speisewassers mit Kalkw. unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Zur Ermittelung der Menge der in Form von Sulfaten, Chloriden oder Nitraten vorhandenen Erdalkalien titriert man das durch Kochen von den Dicarbonaten befreite W. mit Natriumcarbonat ebenfalls unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Für die Ausführung von beiderlei Titrierungen und für die Umrechnung der erhaltenen Zahlen auf die anzuwendende Menge Natriumcarbonat werden sehr detaillierte Anweisungen gegeben. (Msc. 1890. 247 und 349; NZRb. **24**. 227—33 und 241—44.) BODLÄNDER.

A. Aignan, *Verfälschung von Leinöl.* Das Leinöl wird häufig mit Harzöl verfälscht, was man mit Hilfe des Drehungsvermögens der letzteren Substanz leicht entdecken kann. Reines Leinöl zeigt nach dem Vf. u. im Gegensatze mit ander-

weiten Angaben gar kein Drehungsvermögen. Ein Gemenge von Leinöl u. weifsem Harzöle zeigt eine Ablenkung der Polarisationsebene, deren Winkel sehr nahe proportional der Menge von Harzöl ist. Bezeichnet man mit $[\alpha]_D$ die beobachtete Rotation bei 20 cm Schichtendicke und mit h das Gewicht von Harzöl, welches in 100 Gewichtsteilen des Gemisches enthalten ist, so hat man:

Für ein Gemenge von Leinöl u. raffiniertem Harzöle . . . $[\alpha]_D = + \frac{14}{15}$ h.

Für ein Gemenge von Leinöl u. weifsem Harzöle . . . . $[\alpha]_D = + \frac{17}{15}$ h.

Für ein Gemenge von Leinöl u. feinem, rektifiz. Harzöle . . $[\alpha]_D = + \frac{21}{15}$ h.

Das erste Gemenge trifft man in der Praxis am häufigsten. Es genügt am Polarimeter $[\alpha]_D$ zu bestimmen u. h nach der Formel: $h = [\alpha]_D \cdot \frac{15}{14}$ zu berechnen. Da die fraglichen Öle stark gefärbt sind, so nimmt man lieber eine 10 cm lange Röhre u. berechnet nach $h = \alpha_D \cdot \frac{15}{7}$.

Um in einer Farbe Harzöl aufzufinden, bringt man eine gewisse Menge in eine Flasche, fügt Ä. hinzu, schüttelt um u. läfst absetzen. Der oben schwimmende Ä., welcher das Öl gelöst hat, wird im Polarimeter untersucht. Sei wieder $[\alpha]_D$ die bei 20 cm Schichtenstärke beobachtete Rechtsdrehung, so läfst sich die Menge des Harzöles finden durch die Formel: $h = \frac{[\alpha]_D}{43}$. (Cr. **110**. 1273—75. [16/6.*].) Sachsse.

Patente.

J. Athenstädt, Bremen. *Darstellung von löslichem Eisensaccharat ohne Vermittelung von Alkali.* Es wird zunächst ein möglichst wasserhaltiges Eisenhydroxyd durch Fällen einer verd. Ferrisalzlsg. mit verd. Alkalilsg., bez. verd. Ammoniak bei einer 10—15° C. nicht übersteigenden Temperatur beider Lsgg. dargestellt. Dasselbe wird sodann mit W. von ebenfalls höchstens 10—15° C. vollständig ausgewaschen u. sofort mit dem Zucker vermischt, worauf das Gemisch unter möglichst geringem Aufschub bis zur völligen Lsg. des Eisenhydroxyds eingekocht wird. (Pbl. **11**. 469. DRP. 52 082. 10/5. 89.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure.* Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise wie bei der Thionaphtolsulfosäure B, indem man α-Naphtolsulfosäure aus Naphtionsäure mit Alkali u. Schwefel erhitzt. — Die freie Säure ist in reinem Zustande bisher nicht auf erhalten worden. Charakteristisch für diese Säure ist das Bariumsalz, welches sich Zusatz von Chlorbarium zu einer stark verdünnten, schwach angesäuerten Lsg. des Natriumsalzes in grauweifsen Flocken ausscheidet. (Pbl. **11**. 182. DRP. 50 613. 13/2. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus der Anthrachinon-β-disulfosäure.* In gleicher Weise, wie sich nach Patent 50 164 das bei Verschmelzung von Anthrachinon-α-disulfosäure zu Flavopurpurin entstehende Zwischenprodukt durch Nitrieren, Reduzieren der erhaltenen Nitroverbindung und Benutzung der resultierenden Amidosulfosäure nach der Skraup'schen Rk. in Alizarinblaumonosulfosäure überführen läfst, wird hier mit dem gleichen Effekt die Anthrachinon-β-disulfosäure verwendet. (Pbl. **11**. 183. DRP. 50 708. 11/11. 88.)

Schlufs der Redaktion: den 1. Juli 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 4. 23. Juli.

Apparate.

A. Richardson, *Anordnung zum Zuschmelzen von Glasröhren unter Druck.* In das Rohr *B* wird ein spitz ausgezogener Glasstab *D* geschoben und die Röhre bei *E* eng ausgezogen. Wird Gas durch *G* in das Gefäfs *A* unter Druck eingeleitet, so weicht der Glasstab von der verengten Stelle zurück; wird der Druck von aufsen entfernt, so verschliefst der als Ventil wirkende Glasstab die verengte Stelle u. man kann das Rohr bei *H* zuschmelzen, ohne dafs Gas von Innen entweichen und das

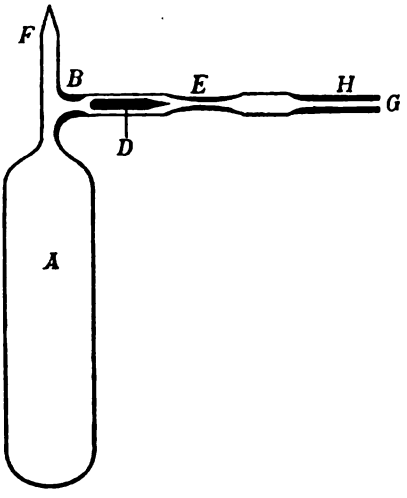


Fig. 6.

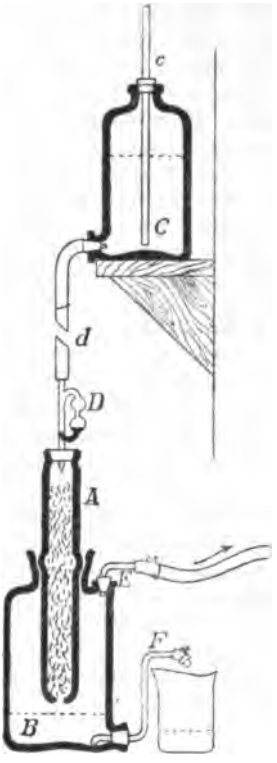


Fig. 7.

Zuschmelzen verhindern kann. Enthält das Gefäfs eine Fl., so kann für den besseren Abschluís der Glasstab *D* damit befeuchtet werden. Das Rohr *F* dient zum Zulassen von Fl. nach *A* u. wird zugeschmolzen, ehe Gas unter Druck eingelassen wird. Nach beendetem Vers. kann das Gefäfs durch *F* entleert werden, so dafs die Ventileinrichtung *B* bis *G* für den nächsten Vers. erhalten bleibt. (ChN. **61**. 255.) Bodl.

H. W. Hillyer, *Ein auf einem neuen Prinzip beruhender, selbst regulierender Gasentwicklungsapparat.* Die Anordnung des Apparates ist leicht aus Fig. 7 (vor. Seite) ersichtlich. In *C* befindet sich die Säure, welche durch *d* u. das Kugelrohr *D* in die Röhre *A* gelangt, die mit Schwefeleisen, Marmor etc. gefüllt ist. *A* ist in den Hals von *B* dicht eingekittet. Das entwickelte Gas entweicht bei *E*. Da der Raum von *B* groſs gewählt werden kann, kann sich bei geschlossenem E. viel Gas darin ansammeln, ehe der Druck die Fl. aus der Röhre *d* herausdrängt. In dem untersten Teile des Kugelrohres *D* befindet sich Quecksilber, welches dem Übertritt von Säure aus *c* nach *B* keinen wesentlichen Widerstand entgegensetzt, da es sich in der Kugel verteilt; wenn aber infolge starken Druckes von *B* aus die Fl. zurückgedrängt wird, vermag das in die senkrechte Röhre *d* tretende Quecksilber einem erheblichen Drucke von unten Widerstand zu leisten und zu verhindern, daſs Gas nach *c* tritt. Im untersten Teile von *B* sammelt sich nur fast ganz neutralisierte Säure an, die bei geschlossenem *E* vermöge des Druckes in *B* durch die Röhre *F* leicht entleert werden kann. Es ist bei dieser Anordnung möglich, Gas von beliebig hohem Druck zu entwickeln. (AmCh. **12**. 228—30. 24/2. Univ. of Wisconsin.) BODLÄNDER.

Th. Swarts, *Verbesseruug an Reagensflaschen.* Um das Festkitten des Glasstopfens z. B. bei kaustischen und kohlensauren Alkalien zu vermeiden, empfiehlt Vf. die in Fig. 8 abgebildeten Reagensflaschen. Das Wesentliche dabei ist, daſs der konische Teil des Stopfens nicht genau schlieſst, sondern daſs der eigentliche Verschluſs erst durch die genau aufeinander geschliffenen Horizontalflächen bei *a a* bewirkt wird. Sitzt der Stopfen fest, so hat man nur eine Messerklinge bei *a a* einzuschreiben. Die Flaschen sind durch die Firma KÄHLER u. MARTINI in Berlin W. zu beziehen. (ChZ. **14**. 836. 25/6.) SACHSSE.

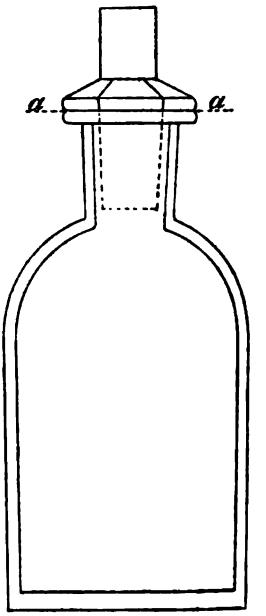


Fig. 8.

J. W. Brühl, *Über die Konzentration der Sonnenstrahlen für chemische Reaktionen.* Vf. hat zur Einleitung der Rk. bei der Darst. von Zinkäthyl die mit Zn-Spänen und Jodäthyl beschickte Retorte in den Focus eines durch Sonnenlicht bestrahlten Hohlspiegels von ca. 30 ccm Durchmesser gebracht, worauf die Rk. in sehr kurzer Zeit begann und so stürmisch wurde, daſs nach $^1/_4$ Stunde die ganze Masse des Jodäthyls (mehrere Hundert g) verzehrt war. Vf. hält die Spiegelbestrahlung auch bei anderen Rkk. für vorteilhaft, namentlich bei Einw. von Halogenverbb. Statt metallener Hohlspiegel sollen auch groſse Linsen zu verwenden sein, welche indessen wegen der beträchtlichen Athermansie des Glases minder kräftig wirken. (B. **23**. 1462. 7/6. [Mai.] Heidelberg.) HEFELMANN.

Hermann Greff, *Neuer Trockenschrank für konstante Temperatur.* Der Trockenschrank *a* ist auf allen Seiten mit Ausnahme der vorderen von dem Hohlraum *b* umgeben, in welchem eine Chlorcalciumlsg. von bestimmter Konzentration, also bestimmtem K., zum Sieden erhitzt wird. Damit die Konzentration erhalten bleibt, wird das verdunstete W. immer wieder zurückgeführt. Der Dampf streicht durch das Rohr *e*, welches von dem Kühlgefäſs *i* umgeben ist, verdichtet sich dort u. sammelt sich in *k*, welches zur Hälfte mit destilliertem W. gefüllt ist. Das W. flieſst aus *k*

durch *m* in das Wasserstandsglas *o*. *m* ist von der weiteren mit Schwimmerbauch versehenen, unten durch einen Gummistopfen verschlossenen Röhre *n* umgeben. Das W. fließt aus *m* nach *n* und von dort durch die beiden Spitzen über dem Stopfen nach *o*. Ist das Niveau in *o* zu hoch, so steigt der Schwimmer und drückt den Stopfen an die Öffnung von *m*, so daſs nichts herausfließen kann; senkt sich das Niveau, so wird der Zufluſs zu *o* wieder frei. Füllung u. Leerung des Apparates erfolgt durch *f*. *l* u. *p* dienen zur Zu- u. Abfuhr des Kühlwassers nach *i*. Der Apparat ist von C. GERHARDT in Bonn zu beziehen. (ZAng. **90**. 326—27.) BODLÄNDER.

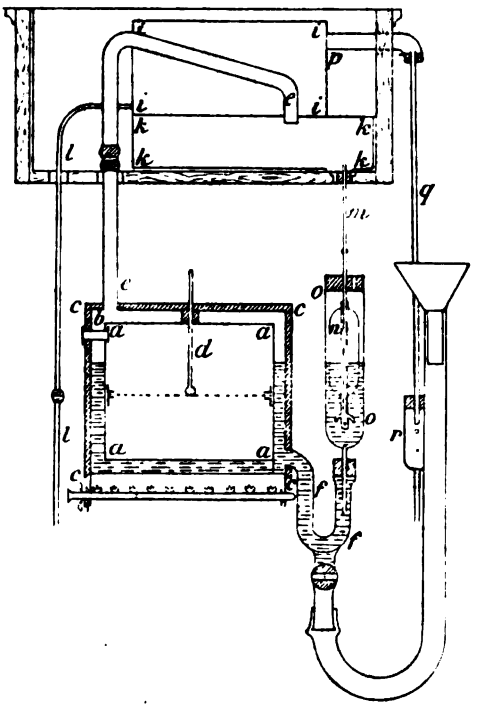


Fig. 9.

H. Wilde, *Aus der Laboratoriumspraxis*. Beim *Sättigen einer Fl. mit schädlichen Gasen* sind gewisse Vorsichtsmaſsregeln notwendig, welche wegfallen können, wenn man das Gas nicht wie gewöhnlich in die Fl. einleitet, sondern über derselben, nachdem die Luft ausgepumpt ist, ansammelt und durch Schütteln die Absorption befördert. Man bringt zu diesem Zweck die Fl. in einen starkwandigen Kolben u. verbindet denselben mittels einfach durchbohrten Kautschukstopfens mit rechtwinklig gebogenem Glasrohre u. einem eingeschalteten Durchgangshahn mit der Wasserluftpumpe, entfernt die Luft, schlieſst den Durchgangshahn und verbindet denselben mit einer Wasch-, bez. Trockenflasche und durch diese mit dem konstanten Gasentwickler. Man öffnet dann den Hahn desselben vollständig und setzt mittels des Durchgangshahns die Fl. in dem Kolben in Verb. mit dem Gasentwickler. Das Gas wird namentlich beim Schütteln rasch absorbiert, die Operation ist als beendigt anzusehen, wenn auch beim anhaltenden Schütteln keine Blasen mehr aus der zwischen Absorptionsflüssigkeit und Gasentwickler eingeschalteten Trockenflasche übertreten. Wenn alles dicht schlieſst und das eintretende Gas möglichst luftfrei ist, ist nur ein einmaliges Auspumpen notwendig. Es ist unter diesen Umständen möglich, an jedem Orte mit den unangenehmsten Gasen geruchlos zu arbeiten u. die Operation ist absolut ökonomisch. (ChZ. **14**. 807. 18/6.) SACHSSE.

B. Lepsius, *Über die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper und die Benutzung desselben zu Demonstrationen*. BUFF u. HOFMANN (A. **113**. 129 ff.) haben sich 1857 der Elektrizität u. zwar des Induktionsfunkens zur Demonstration der Dissociation zus. Gase bedient. HOFMANN unters. neuerdings (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1890. 183 ff.) insbesondere die Dissociation von CO_2 und Wasserdampf durch den Induktionsfunken, sowie durch dunkle Entladung. Vf. zeigt in seiner interessanten Studie, daſs es gelingt, die Versuchszeit erheblich abzukürzen und zugleich mit gröſseren, weithin sichtbaren Voll. zu arbeiten, wenn man die Zers. der Gase mit Hilfe des Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen ausführt,

wodurch die volumetrische Zerlegung von mehr als 100 ccm Gas in wenigen Minuten erfolgt.

Der Apparat, dessen sich der Vf. bedient (von F. MÜLLER in Bonn angefertigt), besteht (Fig. 10) aus einem Glasrohr von 40 mm Durchmesser und 300 mm Länge welches oben einen mit gel. Guttapercha geschmierten Glashahn trägt, in einer Entfernung von 40 mm davon, 2 seitliche Ansätze von 15 mm Länge u. 15 mm Durchmesser; unten ist das Rohr geschlossen, trägt aber vorn einen Ablafshahn u. hinten ein 10 mm weites Steigrohr, das 200 mm über dem oberen Hahn in eine oben offene Birne von 60 mm Durchmesser endet. Der Apparat ruht in einer für die unteren Ansatzröhren passend ausgeschnittenen, mit Tuch ausgekleideten Messinghülse und über einem 250 mm hohen Eisendreifufs.

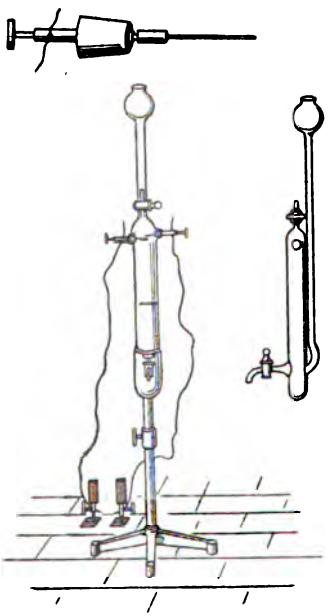


Fig. 10.

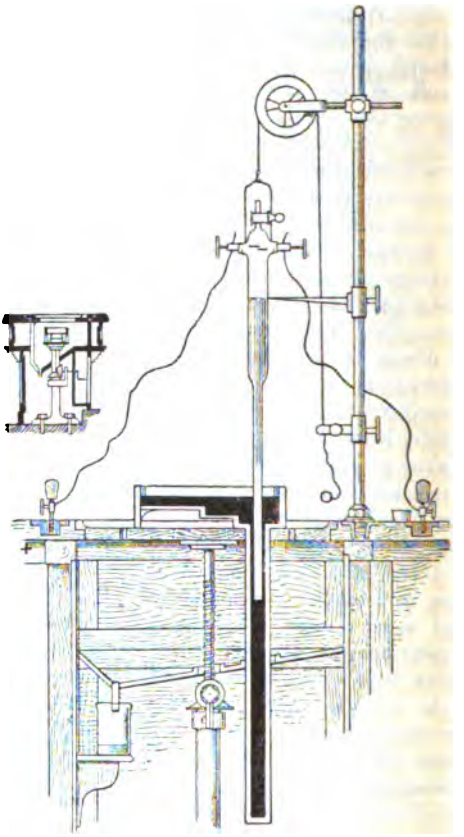


Fig. 11.

Als Kohleelektroden eignen sich vortrefflich dünne Kohlenstäbchen, welche, klingend hart, zu elektrotechnischen Zwecken im Handel zu haben sind. Die Dicke betrage 2 mm. Man steckt dieselben in eine 12 mm lange Metallhülse, die andererseits auf den 2 mm dicken Dorn einer 6 mm dicken Cu-Stange pafst, an deren anderem Ende eine Polklemme sitzt. Die Metallhülse ist an einer Seite der Länge nach aufgeschnitten und besteht am besten aus lackiertem Messing.

Die Cu-Stangen führt man in gut passende Gummistopfen ein u. drückt letztere so weit in die Glasansätze hinein, bis der Stopfen mit der inneren Rohrwand abschneidet. Die Kohlenstäbchen seien so lang, daſs man sie in der Mitte des Rohres 10 mm aneinander vorbeischieben kann. Man dreht behufs dieses die Stopfen ein wenig exzentrisch ein und giebt den Kohlen einen seitlichen Abstand von 1—2 mm, so daſs durch einen kurzen Druck mit dem Finger auf eine der beiden Polklemmen der Bogen entzündet werden kann. Der Strom sei 60—80 Volts stark; die Spannung werde durch vorgelegte Rheostaten so gemindert, daſs die Hitze des Lichtbogens weder das Glas noch die Gummistopfen gefährdet. Ein Ampèremeter zeigt bei richtiger Einstellung den Verbrauch von 3—5 Amp. an. Die oberen Hähne sollen eine groſse abschlieſsende Fläche, der untere Hahn umgekehrt eine weite Bohrung besitzen, damit die Niveaueinstellung nicht zu lange dauere. — Man füllt den Apparat, indem man den Gaszuführungsschlauch, aus welchem bereits die Luft ausgetrieben, über den zur äuſsersten Spitze mit Hg gefüllten, offenen Hahn stülpt und durch Ausfliefsenlassen von Hg aus dem unteren Hahn die Gasmenge einsaugt. — Verf. beschreibt die mit seinem Apparate leicht ausführbaren Verss.: 1. volumetr. Umwandlung von CO_2 in CO; 2. volumetr. Umwandlung von O in CO u. 3. volumetr. Beziehungen zwischen O, CO u. CO_2.

Fernerhin beschreibt Vf. eine zweckmäſsige Anordnung bei gasometrischen Verss., welche bequemes Arbeiten mit viel Hg gestattet (Fig. 11). Die durch Kurbelbewegung leicht einstellbare Ag-Wanne befindet sich unter dem Experimentiertisch. Bei Benutzung derselben ersetzt man einen Teil der Tischplatte über der Wanne durch ein entsprechendes „Hg-Brett“, welches 60 cm lang, 50 cm breit und 1—2 cm vertieft ist und einen Ausschnitt von 30 zu 20 cm besitzt, durch welchen die Wanne emporgeschraubt werden kann. Letztere steht auf einer starken Stahlschraube, welche durch zwei Kammräder in exakter Führung die Wanne bis $^1/_2$ m über die Tischplatte ohne Arretierungvorrichtung hochzuheben erlaubt, wodurch man bei festgestelltem Meſsrohre das Hg-Niveau bis auf Millimeter genau, ohne das Rohr zu bewegen, einstellen kann. Die Wanne ist beiderseits mit Glasstreifen versehen, um kathetometr. Beobachtung des unteren Niveaus möglich zu machen. Das Rohr ist 28 mm lichtweit und von der Oberkante der Wanne ab 77 cm lang. Das Rohr ist aus Schmiedeeisen und unten mit einem gut verschraubten und eingeschweiſsten Bolzen verschlossen, die Wanne aus Guſseisen. Neben der Wanne wird eine 15 mm starke, 1,5 m lange, in Messingschraube eingelötete und im Tische befestigte, für gewöhnlich durch eine Messingscheibe verschlossene Fassung eingeschraubt. Ein leicht bewegliches Messingrad, das mit Stahlsitzen in den Stellschrauben einer starken Messinggabel läuft, wird mit letzterer durch eine Doppelmuffe oben am Stativ festgespannt. Die Messröhren hängen an einem dünnen Stahldraht, der über das Rad läuft und unten durch eine am Stativ befestigte Klemme festgeklemmt werden kann. Sichere und schnellere Hebung und Senkung, wie eine genaue Niveaueinstellung wird dadurch möglich. Das Vers.-Rohr hat dieselbe Gröſse, wie das oben beschriebene; der Ablaſshahn fällt fort, und an Stelle des Steigrohres tritt ein 50 cm langes und 15 mm weites Glasrohr. Der obere Hahn ist gut zu schlieſsen und, damit die Gummidichtungen in den Seitenröhren gut schlieſsen, wird vor Eindrehung der Elektroden die innere Glaswandung mit etwas schnell trocknendem, dünnem Spirituslack bestrichen. Bei groſsen Voll. nimmt man die Messungen bei ca. $^1/_2$ At. Druck vor u. befestigt Zwecks dieses in der Höhe von ca. 300—400 mm über der Hg-Wanne am Stativ einen Zeiger. Der obere Teil des Vers.-Rohres ist vom Hahn *m* an in sechs Kompartimente geteilt von je 60 ccm, indem man einen vertikalen schmalen Papierstreifen mit sechs Fl.-Strichen anklebt. Die Kohlen seien bei Verss. mit gröſseren Voll. 3—5 mm dick und werden kurz vor dem Gebrauche im Bunsenbrenner behufs Trocknung erhitzt.

Beim Entzünden des Lichtbogens bemerkte Vf. stets eine plötzliche, stoſsweise Vol.-Vermehrung, beim Erlöschen desselben umgekehrt eine plötzliche geringe Verminderung, welche erst beim Abkühlen in eine stetige übergeht. Vf. nimmt zur Erklärung dieser Erscheinungen an, daſs im Lichtbogen selbst alle Moleküle dissociiert sind, und daſs im Momente des Erlöschens die freien Atome sich wieder molekülbildend vereinigen.

An einem sehr instruktiven Beispiele zeigt Vf., wie man mittels seiner Anordnung die Bildung, die Zers. der Kohlenoxyde, die volumische und molekulare Zus. und die räumliche Beziehung zu dem darin befindlichen O augenfällig demonstrieren kann. Vf. will die Verss. auf die Hydride, Oxyde des N, S etc. ausdehnen und später veröffentlichen. (B. **23**. 1418—28. 9/6. [April.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Phys.-Ver.) HEFELMANN.

C. Schall, *Erweiterung der letzten Abhandlung betreffend Dampfdichtebestimmung* (vgl. **90**. I. 892). In der zitierten Abhandlung hat Vf. ein Verfahren ohne Reduktion auf Normaldruck und Temp. unter Anwendung von Bechergläsern beschrieben. Ohne Abzuggebrauch lassen sich Toluol, Anilin, Phenanthren u. die anderen l. c. erwähnten Heizflüssigkeiten verwenden. Die Benutzung von Schwefel gelang nur mit Hilfe von zwei Bunsenbrennern und eines kleineren Becherglases von 9 cm Höhe und 12 qcm Bodenfläche. Das als Birne dienende Siedekölbchen besaſs dann 22—23 ccm Kugelinhalt. Das Becherglas wird in den weiten Glasmantel (l. c. Fig. 82, Buchstabe *I*), der am besten bis *y* geht, gestellt und zweckmäſsig noch mit einem engeren umgeben. Somit kann auf beschriebene Weise die Dichte bis zu 450° sd. Substanzen bestimmt werden. Das Folgende lehrt, daſs verminderter Druck und Heizung auf 360° auch bis 500° sd. Körper vom Verfahren nicht ausschlieſst. Man erhält die genauesten Resultate bei folgenden Regeln:

1. Das käufliche Na-Dicarbonat ist in der Regel ohne weiteres benutzbar, vorher aber frisch zu glühen oder über konz. Schwefelsäure zu stellen. Durch Einwerfen einiger Stückchen kann die Zersetzungssäure mit CO_2 gesättigt werden. Nach der Zers. darf weiteres Schütteln von *D* (Fig. 82) den Manometerstand nicht mehr ändern. 2. Die Verbindungsschläuche bestreiche man auſsen und zwischen Rand und Glaswandung mit Vaseline und bestreue dann mit etwas Gipsmehl oder fasse mit einem Streifen Asbest an, der von einer Platte losgeschält ist. Bei *e*, wo das Substanzröhrchen, klemmt man am besten ein, da sonst beim Kühlen der Schraube leicht ein ganz geringes Zurücksteigen von Hg stattfindet. 3. Das Manometerrohr der folgenden Verss. besaſs 2,6 mm inneren Durchmesser. Bis zu 4 mm hat der Quecksilberspiegel bei *E* mit 4 cm Durchmesser genügende Oberfläche, so daſs man mit 15—20 ccm Hg auskommt. Bei 100 ccm Kugelinhalt des Siedekolbens sind mindestens 0,4 g Substanz verwendbar (bei 22—23 ccm 0,01 g). Dadurch wird der Fehler (0,1 mg) bei Anwendung von 0,02 g Soda u. 20, resp. 40 mm Druckerhöhung (0,2 mm noch schätzbar) zu $2^1/_4$% der Dichte im ungünstigsten Falle, der aber, der teilweisen Ausgleichung wegen, selten so hoch steigt. Hiermit ist die gewöhnliche Abweichung der einfacheren Dichtebestimmungsmethoden vollkommen erreicht. Vf. teilt nun DD.-Bestimmungen mit ungereinigtem und reinem Anthracen mit, wobei Schwefel als Heizkörper diente.

Verdampfung in indifferentem Gase. Dazu diente nach V. u. R. MEYER gereinigtes Hg. Bei *e* wird durch eine Einleitungsröhre mit trockener CO_2 gefüllt, diese herausgezogen u. die Substanz durch eine in den Kautschukschlauch *e* gesteckte Glasröhre (um Berührung mit Fett zu vermeiden) eingeschoben. *Versuche unter vermindertem Drucke.* Zur Druckerniedrigung diente eine Wasserpumpe, deren Ablaufrohr abgeschnitten und durch Schlauch mit eng darüber gehendem Glasrohre ersetzt war. Der Kautschuk bei *e* muſs hier aus Luftpumpenschlauch bestehen, ein gleichmäſsig, nicht allzu dünnwandiger Siedekolben ist verwendbar, selbst bei 10—20 mm

Druck. Bei ca. 200 mm Druck im Manometerrohre verläuft die Sodazersetzung, bei 10—70 mm Druck die Substanzverdampfung. Der in Zentimetern ausgedrückte Druckunterschied $= l$, der Querschnitt in Quadratzentimetern $= r^2\pi$ vom Manometerrohre, Volum von Birne und kapillarem Teile in Kubikzentimetern $= V$ und $= v$ (grob nach dem Augenmafse geschätzt), sowie der absoluten Temp. T angenähert, gehen daher in einen Korrektionsfaktor ein

$$= \left(1 + \frac{lr^2\pi}{V\frac{273}{273+T} + v}\right),$$

mit dem die gefundene Dichte zu multiplizieren, um die genauesten Werte zu erhalten. Die Möglichkeit wie eben angezeigt, zu verfahren, giebt auch das Mittel, CO_2-bindende Substanzen betreffende Dichten zu bestimmen, indem man zuerst bei höherem Drucke die Soda zers., dann mit H oder N u. s. w. füllt und bei gleicher Heizung und eventuell niederem Drucke die Substanz vergast.

Aus den mitgeteilten DD.-Bestimmungen von Anilin, Benzoësäure, Tribromanilin und Schwefel ergiebt sich folgendes: Bei 30 mm Druck sind für die auf Luft bezogene Dichte = 1 etwa 0,0030 g ratsam, welche proportional der Dichte anwachsen, also 0,03 g ca. für die Dichte 11 (Birnenvolum = 100 ccm). Für niedrig bis zu 250° sd. Substanzen sind Gasvolumgewichte noch 70° ca. unter dem K. bestimmbar, aber letztere Zahl wächst bedeutend mit dem K. Schwefel verdampft noch 140° ca. unter diesem rasch genug, und Zinnchlorür sogar 160° ca., denn Vf. konnte es bei 10 mm Druck im Schwefeldampf verflüchtigen. Die für den Schwefel im Phenanthrendampfe erhaltenen abweichenden Zahlen (6,34—7,60) scheinen für die Richtigkeit der Behauptung von Biltz zu sprechen, wonach kein trimolekularer Schwefel = S_6 existieren soll. Die trotz der viel kleineren Gewichtsmengen angewandter Substanz merklich konstante, auf tetramolekularen Schwefel = S_8 deutende Dichte des Schwefels im Diphenylamindampf spricht auffallend für die von Beckmann gemachte Annahme, dafs in der unteren Nähe des K. des Schwefels u. unterhalb desselben das vierfache Molekül S_2 existenzfähig sei. (B. **23**. 1701—5. 23/6. [Mai.] Zürich. Chem. Laborat. d. Univ.) Sachsse.

Organische Chemie.

P. J. Dekkers, *Tetramethylenglykol.* Das biprimäre Butylenglykol, $CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_2.OH$, war bis jetzt noch unbekannt und wird durch Zersetzung des Tetramethylendinitramins mittels verd. Schwefelsäure analog der von Franchimont und Klobbie bei Äthylendinitramin beobachteten Rk. erhalten. Zu seiner Darst. wurde zunächst Tetramethylendiamin (K. 160°) mit Kohlensäuremethylester in Rk. gebracht, wobei sich nach der Gleichung:

$$(CH_2)_4(NH_2)_2 + 2CO_2(CH_3)_2 = (CH_2)_4(NH.CO_2CH_3)_2 + 2CH_3OH$$

das Diurethan *Methyltetramethylendiamidoformiat*, $(CH_2)_4(NH.CO_2CH_3)_2$, (F. 128°, glatte Nadeln, l. in heifsem W.) bildet. Durch reine Salpetersäure (fünffache Menge) wird letzteres zu Methyltetramethylendinitramidoformiat $(CH_2)_4(N.NO_2.CO_2CH_3)_2$, (F. 61—62°, Krystalle aus A.) nitriert, dieses durch starke wss. Ammoniaklsg. nach der Gleichung:

$$(CH_2)_4(N.NO_2.CO_2CH_3)_2 + 4NH_3 = (CH_2)_4(N.NO_2.H)_2(NH_3)_2 + 2NH_2CO_2CH_3$$

in die Ammoniakverb. des Nitramins übergeführt, aus welcher durch Essigsäure das *Tetramethylendinitramin*, $(CH_2)_4(NH.NO_2)_2$, (F. 163°, harte Krystalle aus W.) gewonnen wird. Durch $2^1/_2$—3-stündiges Erhitzen (100°) mit verd. Schwefelsäure, 2prozentig, (50 ccm), liefert das Tetramethylendinitramin folgende Prodd.: 1. gasförmige: a) *Stickoxydul*, N_2O, b) *Butin*, $CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$, welches in Brom und

in konz. wss. Bromwasserstoffsäure aufgefangen das Tetrabromid, $CH_2Br—CHBr—CHBr—CH_2Br$, (F. 115—116°, weiße Krystalle), und das Tetramethylendibromid (K. wahrscheinlich 193°) ergaben; 2. während der Rk. übergegangene Fl.: a) auf W. schwimmende Fl. (K. 67° bei 761 mm), wahrscheinlich *Tetramethylenoxyd;* b) eine Fl. (K. 83—88°); 3. *Tetramethylenglykol,* $CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_2OH$, (K. 152—153° bei 120 mm, 203—205° bei 752 mm, D. 1,0111, dicke Fl. von wenig süßem Geschmack). Dieser Körper wird aus der sauren Reaktionsfl. dadurch gewonnen, daß die Schwefelsäure mittels $Ba(OH)_2$ entfernt und die nach dem Fällen des überschüss. $Ba(OH)_2$ durch CO_2 erhaltene, mit Ä. ausgezogene Fl. unter vermindertem Druck destilliert wird. Das Tetramethylenglykol liefert das Dibenzoat (F. 81—82°) u. wird durch Chromsäure und Bernsteinsäure oxydiert. (RPB. **9**. 92—102. Juni. [Febr.] Leide, chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

K. Auwers und **Louis L. Jackson**, *Über Strukturbestimmung aliphatischer Säuren und die sogen. „dynamische Isomerie".* I. Mitt.). Mit Unterss. über die Anhydridbild. bei Dicarbonsäuren beschäftigt, haben Vff. die Trimethylbernsteinsäure dargestellt, welche inzwischen von BISCHOFF & MINTZ beschrieben wurde. Vff. schließen aus dem Verhalten gegen Brom — es entsteht ein Dibromderivat, während eine Trimethylbernsteinsäure nur ein Monoderivat liefern sollte — sowie aus der elektrischen Leitungsfähigkeit, daß s-Dimethylglutarsäure vorliegt. Es leiten nämlich substituierte Bernsteinsäuren besser, substituierte Glutarsäuren zum Teil weniger gut als die Muttersäuren. Die Bild. einer Glutarsäure an Stelle einer Bernsteinsäure ähnelt dem (**90**. I. 581) beobachteten Falle, doch bleibt der Verlauf der Rk. aufzuklären.

Die Einwände gegen BISCHOFF's Dynamoisomerie erledigen sich durch die Mitteilung von BISCHOFF selbst (**90**. II. 92). Es wird weiter geprüft werden, ob die Bromierung eine sichere Grundlage für weitere Schlüsse abgiebt, d. h., ob thatsächlich nur in α-Stellung zu Carboxylen befindliche H-Atome substituiert werden.

Die α-α-Dimethylglutarsäure ist bereits von BISCHOFF u. MINTZ als Trimethylbernsteinsäure (**90**. I. 753) beschrieben, für das Anhydrid finden Vff. F. 92—93°. Durch Bromierung entsteht s-α-α-Dibrom-α-α-dimethylglutarsäureanhydrid, $C_7H_8Br_2O_3$, Prismen aus h. Lg., F. 92—93°, Natronlauge scheint in Dioxydimethylglutarsäure überzuführen. Bei der Bromierung von Glutarsäure wurden noch keine endgültigen Resultate gewonnen. (B. **23**. 1599—1617. 9/6. [7/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WG.

Arnold Reissert, *Bemerkung zu der Abhandlung von Anschütz über Citraconanil und Pyranilpyroinlakton* (**90**. I. 859.) Vf. sieht sich auch durch ANSCHÜTZ's letzte Arbeiten nicht veranlaßt, seine Konstitutionsformel des Pyranilpyroinlaktons aufzugeben u. die Identität dieser Verb. mit Citraconanil anzuerkennen. (B. **23**. 1620—21. 23/6. [2/6.].) WAGNER.

J. C. A. Simon Thomas, *Propyl- und Isopropylnitramin und ihre Derivate.* Die Nitraminsäuren (FRANCHIMONT) enstehen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des Nitramins $NH_2—NO_2$ durch eine Alkylgruppe, haben saueren Charakter und liefern Metallderivate, welche mit Halogenverbb. disubstituierte Nitramine liefern können. Nach der Methode der Darst. von Methylnitramin, $CH_3NH—NO_2$, (FRANCHIMONT und KLOBBIE) lassen sich auch Propyl- und Isopropylnitramin durch Nitrierung der Propylurethane und Zers. der nitrierten Prodd. durch Ammoniak gewinnen. Die nach der Methode von SCHREINER (Jpr. [2.] 21. 214) aus Methylchloroformiat (Chlorkohlensäuremethylester) und Propyl-, resp. Isopropylamin erhaltenen Urethane: *Propylamidoameisensäuremethylester,* $C_3H_7NH.CO_2.CH_3$, (K. 180° bei 755 mm, D^{15}. 0,992, farblose Fl.) und *Methylisopropylamidoformiat,* $(CH_3)_2.CHNH.CO_2.CH_3$, (K. 165,5° bei 760 mm, D^{15}. 0,981, farblose Fl.) verhalten sich bei der Nitrierung verschieden, ndem dieselbe bei letzterem Körper äußerst heftig, wahrscheinlich infolge der

CH-Gruppe, verläuft. Die nitrierten Körper Methylpropylnitramidoformiat, $C_6H_7N(NO_2)(CO_2CH_3)$, (Z. 139°, D^{15}. 1,187, fast farblose Fl.) und Methylisopropylnitramidoformiat, $(CH_3)_2{-}CHN(NO_2)(CO_2CH_3)$, (Z. 120°, D^{15}. 1,1585, farblose Fl.), wurden in äth. Lsg. mittels trockenen Ammoniakgases in die Ammoniakverb. der Nitramine (krystallinische, resp. gelatinöse Ndd.) und diese durch verd. Schwefelsäure in die Nitramine übergeführt; 1. *Propylnitramin*, $CH_3.CH_2.CH_2NH.NO_2$, (K. 128—129° bei 40 mm, F. — 23 bis — 21°, D^{15}. 1,102, farblose Fl., mischbar mit A. u. Ä. in jedem Verh., wl. in W.) liefert die *Kaliumverb.*: $C_3H_7.NK.NO_2$ (perlmutterglänzendes Blättchen), deren wss. Lsg. mit Lsgg. von $AgNO_3$, $CuSO_4$, $HgCl_2$ etc. Ndd. giebt, z. B. $C_3H_7.NAg.NO_2$ (Nadeln aus W.); 2. *Isopropylnitramin*, $(CH_3)_2CH{-}NH.NO_2$, (K. 90—91° bei 10 mm, F. — 4° Nadeln, D^{15}. 1,098, farblose Fl., mischbar mit A. u. Ä., wl. in W.); das *Kaliumderiv.* (Nadeln) giebt in wss. Lsg. ebenfalls Ndd. mit Metallsalzlsgg., z. B. $C_3H_7.NAg.NO_2$ (dünne Blättchen). Propyl- und Isopropylamin haben demnach wie ihre niedrigeren Homologen, (CH_3, C_2H_5), einen saueren Charakter, zersetzen Carbonate; ihre Ammoniakverbb. erleiden bei gewissen Temperaturen vollständige Zers. Durch Einw. von Halogenderivv. der KW-stoffe. auf die Metallderivv. (Ag-Deriv. oft vorteilhaft) lassen sich verschiedene Alkoholradikale einführen, und erhielt Vf. folgende Körper: 1. *Dipropylnitramin*, $(C_3H_7)_2N.NO_2$, (K. 76—79° bei 10 mm, farblose Fl.), erhalten aus Propyljodid und dem Ag-Deriv. des Propylnitramins; 2. *Propylisopropylnitramin*, $(C_3H_7)_2N.NO_2$, (K. 65—68° bei 10 mm, farblose Fl., Geruch schwach ätherisch), das erste Beispiel eines gemischten aliphatischen Nitramins; 3. *Benzylpropylnitramin*, $(C_6H_5.CH_2)(C_3H_7)N.NO_2$, (K. 200—205° bei 40 mm, F. 8—10°, gelbliche Fl., resp. Masse), aus Benzylchlorid und dem Kaliumderiv. des Propylnitramins durch Erhitzen der alkoholischen Lsg.; 4. *Di-isopropylnitramin*, $(C_3H_7)_2N.NO_2$, K. 55—57° bei 10 mm, farblose Fl.); Ausbeute gering, da bei Einw. von Isopropyljodid auf das Ag-Deriv. des Isopropylnitramins sich Stickoxydulgas entwickelt und das Prod. durch Isopropylnitramin verunreinigt wird. — Nicht gelang es, in das Propyl-, resp. Isopropylnitramin saure Radikale einzuführen. Bei Einw. von Pikrylchlorid auf das Silberderiv., resp. Kaliumderiv. erhielt Vf. Silberpikrat und Kaliumpikrat; die Säurechloride lieferten hierbei hauptsächlich zwei Prodd., Stickoxydulgas u. einen Äther, wahrscheinlich entstanden durch Spaltung des ein saures Radikal enthaltenden Nitramins. In Analogie mit dem Verhalten des Methylnitramins, dessen Kaliumderiv. leicht reagiert, befindet sich die sehr langsame Bildung von Methylpropylnitramidoformiat bei Einw. von Methylchloroformiat, $ClCO.OCH_3$, auf das Silberderiv. des Propylnitramins. — Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften ist zu bemerken: 1. die KK. der Propylverbb. sind höher als die der Isopropylverbb.; 2. die KK. der zwei Monopropylnitramine sind höher als die der drei Dipropylnitramine; 3. der F. der bekannten Nitraminsäuren: Methyl (F. 37—38°)-, Äthyl (F. 3°)-, Propyl (F. — 23° bis — 21°)-, Isopropyl (F. — 4°)-nitramin sinkt mit der Zunahme der Alkylkohlenstoffatome, und zwar ziemlich regelmäfsig bei der n-Propylgruppe, während die Isopropylgruppe einen geringeren Einfluſs hierauf ausübt. Die nach der Methode von RAOULT ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen von Trinitrophenylmethylnitramin und Isopropylnitramin ergaben für den ersten Körper Übereinstimmung mit den berechneten Zahlen; für den zweiten nur bei Anwendung verd. Lsgg.; konzentriertere Lsgg. lieferten höhere Zahlen. (RPB. **9**. 69—91. Juni. [Febr.] Leide, chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Nickel, *Bildung, Nachweis und Verwendung von Furfurol.* Als Ergänzung seiner früheren Mitteilung (**90**. I. 926) giebt Vf. noch eine Zusammenstellung über die Bildungsweisen und Rkk. des Furfurols auf Grund der Arbeiten von SCHIFF, TOLLENS, MYLIUS, L. UDRANSKY u. a. (ChZ. **14**. 836. 25/6.) SACHSSE.

A. v. Planta u. **E. Schulze**, *Über ein neues krystallisierbares Kohlehydrat.* Das bereits **89**. I. 22 kurz erwähnte Kohlehydrat wird *Stachyose* genannt. Zur

Darst. wird der Preſssaft der Knollen von Stachys tuberifera folgeweise mit Bleiessig, Merkurinitrat, H_2S gefällt, mit NH_3 neutralisiert, zum dünnen Sirup verdunstet u. in Weingeist gegossen. Die Abscheidung wird mit Phosphorwolframsäure, dann mit $Ba(OH)_2$ u. CO_2 gefällt u. wieder in A. gegossen. Nach mehrmaligem Lösen in W. und Fällen mit A. ist die Substanz rein. Krystalle erhält man auch aus der amorphen Verb. durch Auskochen mit A. (90—91 Volumproz.) u. Stehenlassen der Lsg. Die Stachyose muſs als krystallisierbares Polysaccharid betrachtet werden, sie ähnelt am meisten dem Laktosin (H. I. 887).

Stachyose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$, asymmetrische (?) Tafeln, α 88°41½', β 92°32½', γ 153°43½', a : b : c 0,7848 : 1 : ?; $[\alpha]_D$ + 148,1° (kryst. Probe, 9% Lsg.), all. in W., reduziert FEHLING'sche Lsg. erst nach der Inversion, HNO_3 bildet Schleimsäure, bei der Inversion entsteht Galaktose, wahrscheinlich 50%. (B. **23**. 1692—99. 23/6. [11/6.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

B. Rathke, *Nachträgliche Notizen über Melamine.* Melam geht durch NH_3 in Melamin über:

$$C_6H_6(NH_2)_4NH + NH_3 = 2C_3H_3(NH_2)_3.$$

Löst man Thiammelin in verd. HBr u. fügt Br-Wasser zu, so entsteht nach:

$$2C_3H_3(NH_2)_3SH + 2Br = [C_3(NH_2)_3]_2S_2 + 2HBr$$

Dithiammelid, die Verb. entsteht auch durch $NaNO_2$ u. verd. H_2SO_4. Dithiammelid l. sich in Alkali.

Ähnlich wie aus 1-eso-Triphenylmelamin durch Erhitzen mit A. u. NH_3 die isomere β-exo-Verb. entsteht aus Isotriphenylmelamin mit CS_2 bei 150° das 1-eso-Triphenylthiammelin u. normales Triphenylmelamin. Es wandern also Phenylgruppen aus dem Ringe in die Seitenkette. Analoge Umwandlung erfolgt durch Phenylsenföl

Die (B. **21**. 873) erwähnte Base, F. 146°, ist nicht wieder erhalten worden. (B. **23**. 1675—80. 23/6. [11/6.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto Hecht, *Über dialkylierte Cyanthioharnstoffe.* Nach WUNDERLICH (B. **19**. 448) reagiert Natriumcyanamid in alkoh. Lsg. mit Senfölen nach $X.N:CS + HN<^{Na}_{CN} = X.NH.CS.N<^{Na}_{CN}$, die entstehenden Natriumsalze reagieren weiter mit Halogenalkylen nach $XNH.CS.N<^{Na}_{CN} + ZX' = JNa + XNH.CS.N<^{X}_{CN}$.

Vf. beschreibt folgende, danach erhaltene Verbb.:

1. Methylthiocarbaminmethylcyanid, $CH_3.NH.CS.N<^{CH_3}_{CN}$, Blättchen, F. 194—195° unter Zersetzung.

2. Methylthiocarbaminpropylcyanid, $CH_3.NH.CS.N<^{C_3H_7}_{CN}$, Blätter oder Nadeln, F. 90,5°.

3. „ allyl „ $CH_3.NH.CS.N<^{C_3H_5}_{CN}$, Nadeln aus A., F. 77,5°.

4. „ benzyl „ $CH_3.NH.CS.N<^{C_7H_7}_{CN}$, Nädelchen aus verd. A., F. 173$_0$

5. Äthyl „ äthyl „ $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_2H_5}_{CN}$, F. 98,2°, E. 94°.

6. „ „ propyl „ $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_3H_7}_{CN}$, F. 74,7°, E. 71°.

7. „ „ allyl „ $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_3H_5}_{CN}$, Blättchen, F. 81,2°.

8. „ „ benzyl „ $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_7H_7}_{CN}$, Schüppchen, F. 143,5°.

9. Propylthiocarbaminmethylcyanid, $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$, Blättchen, F. 115°, E. 112°.

10. „ „ äthyl „ $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}$, Blättchen, F. 56°.

11. „ „ propyl „ $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_7\\CN\end{matrix}$, Nadeln, F. 56°.

12. „ „ allyl „ $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}$, Nadeln, F. 50,3°.

13. „ „ benzyl „ $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_7H_7\\CN\end{matrix}$, Nadeln, F. 113°.

14. Allyl „ äthyl „ $C_3H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}$, Nadeln, F. 63,2°.

15. „ „ propyl „ $C_3H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_7\\CN\end{matrix}$, Nadeln, F. 57,3°.

16. „ „ allyl „ $C_3H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}$, Nadeln, F. 52,4°.

17. „ „ benzyl „ $C_3H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_7H_7\\CN\end{matrix}$, Nädelchen, F. 116°.

18. Phenyl „ methyl „ $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$, F. 186° unter Zers.

19. „ „ äthyl „ $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}$, F. 144°.

20. „ „ propyl „ $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_7\\CN\end{matrix}$, Nadeln, F. 108°.

21. „ „ allyl „ $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}$, F. 100°.

22. „ „ benzyl „ $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_7H_7\\CN\end{matrix}$, F. 182°.

Die Verbb. sind in W. mehr oder weniger l., ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Chlf., Ä., CS_2, swl. in PAe. Vf. macht auf einige, aber nicht durchgreifende Regelmäßigkeiten bei den FF. aufmerksam. (B. **23**. 1658—68. 23/6. [12/6.] Würzburg.) Wg.

H. Hammerich, *Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Jod-m-xylol und über die Oxydationsprodukte desselben mit verdünnter Salpetersäure. Jod-m-xylol* wird aus m-Xylidin nach Sandmeyer gewonnen, K. 232°, D_{15}. 1,6609, konz. H_2SO_4 (2 bis 3 Tle.) führt nach 4—6 wöchentl. Stehen in *Dijodxylol*, $C_6H_2(CH_3)_2J_2$, Nadeln aus h. A., F. 72°, sll. in sd. A., Ä., Bzl., Chlf. u. Jodxylolsulfosäure über. Mit überschüssiger verd. HNO_3 (1 : 4) gekocht, geht Jodxylol in *Jodisophtalsäure*, $C_6H_2J(COOH)_2$, F. 215°, über, $C_6H_2J(COO)_2Ba$, Nadeln. (B. **23**. 1634—36. 23/6. [10/6.] Rostock. Univ.-Lab.) Wagner.

Th. Zincke, *Über Hexachlor-α-diketo-R-hexen.* (Vorl. Mitt.). Zu weiterer Aufklärung über die Verb. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2\\CO-CCl_2\end{matrix}$ hat Vf. das Chloranil untersucht, dessen Dichlorid, $\begin{matrix}CCl-CO-CCl_2\\CCl-CO-CCl_2\end{matrix}$, sich der ebengenannten Verb. vergleichen läßt. Die Bild. des Dichlorids — durch MnO_2 u. HCl — erfolgt schwierig, es wird als *Hexachlor-α-diketo-R-hexan* bezeichnet, F. 88°, K_{55}. 182—185°, unl. in W., ll. in A., Ä. etc. Reduzierende Mittel bilden Tetrachlorhydrochinon, PCl_5, Hexachlorbzl. oder einen Phosphorsäureäther, $C_6Cl_5OPO(OH)_2$, Alkali bildet Dichlormaleïnsäure u. wahrscheinlich o-Tetrachloräthan. Durch Anilin wird ein Atom A. eliminiert, es entsteht $C_6Cl_5O_2.NHC_6H_5$, F. 144°, welches durch Reduktion in Anilidotrichlorchinon, durch Alkali in eine als Säure fungierende Verb. $C_6Cl_3NO_3.NHC_6H_5$ übergeht:

$$\begin{matrix}C.Cl_2-CO-C.NH.C_6H_5\\CCl_2-CO-CCl\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CCl_2\\CCl-CO-\end{matrix}\begin{matrix}NH.C_6H_5\\C.COOH\\CCl\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}C_6H_5\\CCl-N-C.COOH\\CCl-CO-CCl\end{matrix} + 2HCl$$

Diese Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure, l. in h. W., k. A., schm. bei 245° unter Bild. von Phenyltrichlorpyridon, geht beim Erwärmen mit NaOH in Phenyldichloroxypyridoncarbonsäure, beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Phenyldichloracetoxypyridon über. Auch beim Kochen mit A. spaltet die Säure CO_2 ab. Die Einwirk. des Methylamins auf das Dichlorid des Chloranils ist noch nicht genügend erforscht. (B. **23**. 1334—38. 9/6. [26/4.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

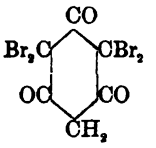
W. H. Perkin jr., *Notiz über die Darstellung von Brenzkatechin.* Durch Kochen von Guajakol mit rauchender HJ erhält man Brenzkatechin auf sehr billige Weise. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 286.) BODLÄNDER.

Th. Zinke und **O. Kegel**, *Über die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin.* BENEDIKT fand, z. Tl. mit HAZURA, daſs Br aus Phloroglucin Phlorobromin, C_6Br_3HO, ferner Hexabromphloroglucin, $C_6O_3Br_6$ und Oktobromphloroglucin, $C_6Br_8O_3$, erzeugt (vgl. H. II. 648). Wiederholung dieser Verss. durch die Vff. ergab, daſs das Phlorobromin nicht der Formel C_6Br_3HO, sondern $C_5Br_3O_2$ entspricht, es ist Perbromacetylaceton, $CBr_3.CO.CBr_2.CO.CBr_3$ und ist den aus Hexachlordiketo-R-hexylen durch Cl und Br entstehenden Verbb. $C_5Cl_6O_2$ und $C_5Cl_6Br_2O_2$ analog. Wahrscheinlich entsteht aus Phloroglucin oder Tribromphloroglucin zunächst Hexabromtriketo-R-hexylen. In diesem Falle kann aus Tribromphloroglucin die Verb. $CCl_2Br.CO.CBrCl.CO.CCl_2Br$ entstehen, ferner aus Trichlorphloroglucin durch Br die Verb. $CClBr_2.CO.CClBr.CO.CClBr_2$. Letztere Verb. wurde auch thatsächlich so erhalten, aber auch aus Tribromphloroglucin mit Chlor, neben chlorreicheren Produkten. Wahrscheinlich entsteht zunächst das gemischte Triketon, $\begin{matrix}CO.CClBr.CO\\ |\\ CClBr.CO.CClBr\end{matrix}$, wobei, wenn man vom Tribromphloroglucin ausgeht, auch Br frei wird, welches ausschlieſslich die Ringspaltung bewirkt, so daſs in beiden Fällen dasselbe substituierte Acetonylaceton entsteht. Daſs Phlorobromin wirklich Perbromacetonylaceton ist, folgt aus der Umsetzung mit NH_3 zu Methylenbromid und Tribromacetamid, entsprechend der Verb. $CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$. Mit A. entsteht Bromoform, Di- und Tribromessigester:

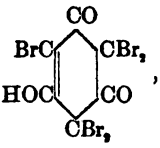
$$CBr_3.CO.CBr_2.CO.CBr + C_2H_5OH = CBr.COOC_2H_5 + CBr_3H.CO.CBr_3$$
$$CHBr_2.CO.CBr_3 + C_2H_5OH = CHBr_3 + CHBr_2.COOC_2H_5.$$

BENEDIKT's Verb. $C_6Br_6O_3$ haben Vff. nicht erhalten, dagegen die Verb. $C_6Br_8O_3$ und ferner eine Verb. $C_5Br_7HO_2$. Bei unvollständiger Bromierung wird auch eine Verb. $C_6H_3Br_5O_4$ oder $C_6Br_5HO_3.H_2O$ erhalten; Vff. halten sie für Pentabromdiketooxy-R-hexan (I.), und die Verb. C_6BrO_3 für Hexabromtriketo-R-hexylen (II.):

II.



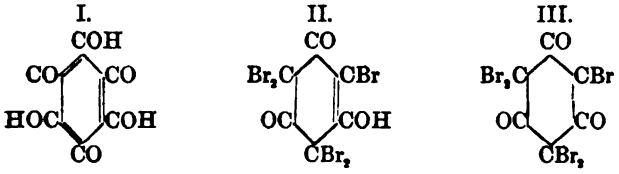
I.



, H_2O.

Beide Verbb. unterscheiden sich vom Hexachlortriketon durch den Widerstand, den sie der Spaltung entgegensetzen, diese gelingt weder durch W., A., noch NH_3. Bei der Reduktion entsteht Tribromphloroglucin, bez. Phloroglucin selbst, durch Br entsteht aus $C_6Br_6O_3$ Phlorobromin u. aus dem Pentabromid, $C_6HO_3Br_5.H_2O$, die Verb. $C_5Br_7HO_2$, die auch aus Phloroglucin direkt entsteht (s. u.). Das Pentabromid geht durch Acetanhydrid unter Austritt zweier Mol. W. in eine Acetylverbindung $C_6Br_5O_2.OC_2H_3O$ über, diese läſst sich zu $C_6Br_3O_2H_2O.C_2H_3O$ reduzieren u. dies Reduktionsprodukt liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Tribromphoroglucintriacetat. Die Verb. $C_5Br_7HO_2$ endlich erachten Vff. für Heptabromacetonylaceton, $CBr_3.CO.CBr_2.CO.CBr_2H$, da sie mit W. reichlich Pentabromaceton liefert, ihre Bildung dürfte durch Einw. von Bromoxyl (BrOH) auf das Pentabromid erfolgen.

Brom wirkt also auf Phloroglucin zunächst unter Bildung von Tribromphloroglucin (I.), weiteres Br bildet Pentabromid (II.) und Hexabromid (III.), und durch Oxydation Hepta- (IV.) und Oktobromacetonylaceton (V.):



IV. $CBr_3.CO.CBr_2.CO.CBr_2H$ V. $CBr_3.CO.CBr_2.CO.CBr_3$.

Phlorobromin (Oktobromacetonylaceton), $C_6Br_8O_2$, F. 154—155°, wl. in h. Bzn., besser in Bzl., Chlf., Eg., Ä., Eg. und Ä. können zers. wirken, *Pentabromtrichloracetonylaceton*, $CBr_2.C.CO.CBrCl.CO.CBr_2Cl$, Nadeln aus PAe., F. 93—95°; *Heptabromacetonylaceton*, $CBr_2.CO.CBr_2.CO.CHBr_2$, monokline Prismen aus CS_2-Benzin, Blättchen aus h. Bzn., F. 93—94°, ll. in Ä., CS_2, Chlf., weniger in Bzn. u. k. Eg.; *Pentabromdiketooxy-R-hexanhydrat*, s. o., bernsteingelbe Krystalle von monoklinem Habitus, F. 119—120° unter Zers., ll. in W. u. Ä., weniger in Chlf., Eg.; wl. in CS_2 und Bzl., unl. in Bzn., Acetylderivat, $C_8H_8O_4Br_6$, Nädelchen aus h. Benzinbenzol F. 142°, das Reduktionsprodukt *Phloroglucinmonacetat*, $C_6H_3(OH)_2.C_2H_3O$, Nadeln Benzinbenzol, F. 169°; *Hexabromtriketo-R-hexylen* ist nur in wss. Lsg. darstellbar, $C_6Br_6O_3$, Tafeln von monoklinem Habitus aus CS_2 u. Bzn., F. 146—147°, ll. in Ä., h. Bzl., Chlf., h. Essigsäure, sehr lichtempfindlich, *Tribromphloroglucintriacetat*, $C_6Br_3(OC_2H_3O)_3$, Blätter aus h. Bzl., Nadeln aus k. Bzl., F. 183—184°; *Trichlorphloroglucin* schm. wasserhaltig nicht bei 108—109°, sondern nach Wasserabgabe bei 134°, die bei 108—109° schm. Substanz ist toluolhaltig. (B. **23**. 706—32. 23/6. [7/6.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Tanret, *Über einen neuen Stoff aus dem Mutterkorn, das Ergosterin.* (An. [6.] **20**. 289—97; C. **89**. I. 421.) ARENDT.

A. Hantzsch, *Zur Spaltung des Pentamethylenringes.* INCE hat (**90**. II. 55) gezeigt, daſs die Diketopentamethylene als Diketone, also ohne notwendige Aufspaltung des Ringes reagieren, während die Rkk. mit NH_3 u. H_2S, welche zur Bildung von β-Chlorpyridin, bez. Thiophenaldehyd führen, nicht ohne Aufspaltung erklärbar scheinen. Vf. nimmt an, daſs in Lsg. stets Spaltung erfolgt, so zwar, daſs statt des chlorierten 1,2-Diketopentamethylens eine Säure von der Struktur einer chlorierten p-Aldehydobuttersäure entsteht.

$$CH_2<\begin{matrix}CHCl-CO\\ CH_2-CO\end{matrix}, H_2 \rightleftarrows CH_2<\begin{matrix}CHCl.COOH\\ CH_2.CHO\end{matrix} \quad \text{oder} \quad CH_2<\begin{matrix}CHCl.CHO\\ CH_2.C.OOH\end{matrix}.$$

Für diese Annahme spricht folgendes: 1. Die in fester Form intensiv gelbe Natriumverbindung dieses Diketons giebt eine fast farblose Lsg., welche neutral reagiert u. mit Essigsäure das Diketon liefert. Hiernach ist nicht anzunehmen, daſs in Lsg. das in fester Form jedenfalls bestehende Natronsalz:

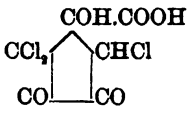
$$CH_2<\begin{matrix}CClNa-CO\\ CH_2-CO\end{matrix} \quad \text{oder} \quad CH_2<\begin{matrix}CCl=C(ONa)\\ CH_2-CHO\end{matrix}$$

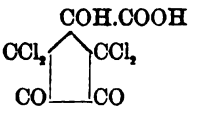
vorliegt, von dem sich alk. Rk. unbedingt erwarten läſst.

2. Löst man das Salz, versetzt mit einem kleinen Überschusse sehr verd. Salzsäure und titriert mit Baryt und Phenolphtaleïn zurück, so wird weniger Baryt verbraucht, als der Salzsäure entspricht. Die eintretende Rötung verblaſst allmählich, u.

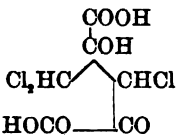
man muſs bis zur endlich bleibenden Rötung die berechnete Menge Baryt zusetzen. Dies deutet darauf hin, daſs die Salzsäure eine Substanz frei macht, welche, an sich nicht sauer, erst unter dem Einflusse des Baryts wieder zur Säure wird.

Ähnliche Erscheinungen bieten die Oxycarbonsäuren eines gleichfalls chlorierten Diketopentamethylens, welche aus Chloranilsäure erhalten werden.

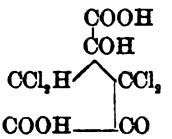




Beide Säuren sind auf Grund des elektrischen Leitungsvermögens als Dicarbonsäuren zu betrachten. Voraussichtlich existieren die Verbindungen in Lösung als:



und

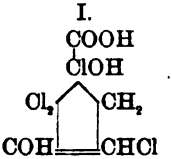


Die chlorierten Diacetylglyoxylsäuren zeigen dagegen auch im Leitungsvermögen den Charakter einbasischer Säuren.

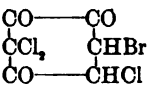
Durch dieses Verhalten treten die Diketopentamethylene oder allgemeiner die Spaltungsprodukte des Phenols und der Chloranilsäure mehr und mehr in Beziehung zu den Spaltungsprodukten des Naphtalins durch Halogene. Allerdings sind bei diesen die offenen Säuren, z. B. die aus $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ entstandene Säure $C_6H_4<^{COOH}_{CO.CCl_2H}$ viel beständiger, ja überhaupt nicht in das Naphtalinderivat zurückzuverwandeln. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daſs nach den Unterss. BAEYER's, BAMBERGER's u. s. w. Ringe mit gleichartigen Bindungen wie bei den Pentamethylenderivaten beständiger sind als solche mit „gemischten", d. h. teils doppelten, teils einfachen Bindungen wie in den Hydrindenderivaten.

Die innigen Beziehungen zwischen gewischen Pentamethylenderivaten u. offenen Säuren sind auch denen ähnlich, welche zwischen Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure (I) und Triketohexamethylen (II) bestehen.

I.



II.



(vgl. **90.** I. 22). (B. **23.** 1483—89. 9/6. [21/5.] Zürich.) WAGNER.

Adolf Baeyer und **Richard Löhr**, *Über das p-Amidotriphenylcarbinol.* Da p-Tri- u. p-Diamidotriphenylcarbinol Farbbasen sind, war gleiches vom p-Monamidotriphenylcarbinol zu erwarten. Die Salze der Base, welche analog der m-Verb. (**88.** 327) aus p-Nitrobenzaldehyd, Bzl. u. H_2SO_4, erhalten wurde, sind allerdings gefärbt, färben aber nicht, wahrscheinlich ist die Base zu schwach, um mit der schwachen Säurecharakter besitzenden Faser ein Salz zu bilden. Bemerkenswert ist, daſs bei der Bild. von Salzen des p-Amidotriphenylcarbinols, nicht wie sonst, bei diesen Farbbasen W. abgespalten wird. Allerdings krystallisieren auch einige Rosanilinsalze mit W., welches ohne Zers. des Salzes nicht ausgetrieben werden kann.

p-Nitrotriphenylmethan, $C_{19}H_{15}NO_2$, Blättchen aus A., F. 93°, l. in Lg.; *p-Nitrotriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{15}NO_3$, aus dem vorigen durch Oxydation mit 4—5 Tln. CrO_3 in Eglsg., wl. in Lg., F. 136°; *p-Amidotriphenylmethan*, $C_{19}H_{15}NH_2$, Blättchen aus Bzl. u. Ä., wl. in Bzl. u. Ä., $C_{19}H_{15}NH_2 + C_6H_6$, Prismen aus Bzl., F. 83—84°, l. in A., Ä., Lg.; *Acetyl-p-amidotriphenylmethan*, $C_{21}H_{19}ON$, Nadeln aus A., Ä., Bzl. durch Lg. oder aus Eg. durch W., F. 157°; *Acetyl-p-amidotriphenylcarbinol*, $C_{21}H_{19}O_2N$,

Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 176°, l. in Eg. u. A.; *p-Amidotriphenylcarbinol* wird aus der Acetylverb. als Sulfat gewonnen, indem man deren Eglsg. allmählich in h., verd. H_2SO_4 giebt, Krystalle aus Toluol oder Ä.-Lg., F. 116°, l. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg., Sulfat $(C_{19}H_{17}NO)_2H_2SO_4 + H_2O$, rote Tafeln, verliert bei 100° 1 Mol. W.; Chlorhydrat $C_{19}H_7NO.HCl + H_2O$, rote Nadeln aus A., rote Würfel durch konz. HCl aus wässr. Lsg.

Bei der Red. des Carbinols mit Stanniol in Eglsg. entsteht p-Amidobenzophenon (H. III. 94). (B. **23**. 1621—28. 23/6. [30/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Wilhelm Traube, *Über die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe.* Von derartigen Verbb. ist bisher nur das vom Ref. (H. III. 669) aus Anilin u. Anhydropyridinschwefelsäure erhaltene phenylsulfaminsaure Anilin bekannt gewesen. PICTET (**89**. II. 78) glaubt, auch *Acetphenylsulfaminsäure* erhalten zu haben. Vf. hat Chlorsulfosäure oder auch H_2SO_4 zu kalt gehaltener Chlflsg. aromatischer Basen gegeben u. durch vorsichtige Zers. mit $Ba(OH)_2$ die Barytsalze erhalten. Dieselben können — wenn rein — mit W. gekocht werden, beim Ansäuern wird die h. Lsg. sofort zersetzt. Salze anderer Metalle lassen sich durch Umsetzung der Ba-Salze mit den betreffenden Sulfaten erhalten.

Phenylsulfaminsaure Salze, $Ba(C_6H_5NHSO_3)_2 + 2H_2O$, Blättchen aus h. W., Nadeln bei langsamem Verdunsten, ll. in W., wl. in A., $KC_6H_5NHSO_3$, Blättchen aus h. A., $NaC_6H_5NHSO_3$; *o-Tolylsulfamins. Barium*, $Ba(C_7H_7NHSO_3)_2 + H_2O$, Blättchen, ll. in W.; *m-Xylylsulfaminsaures Barium*, $Ba(C_8H_9NHSO_3)_2 + H_2O$. (B. **23**. 1653—57. 23/6. [9/6.] Berlin. Chem. Lab. d. landw. Hochschule.) WAGNER.

H. C. Fehrlin, *Über eine Isomerieerscheinung beim Hydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure.* Als Vf. versuchte, das Hydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure durch KOH in ähnlicher Weise zur Ringschliefsung zu veranlassen, wie V. MEYER für das Azoderivat des Dinitrophenylessigesters (**89**. I. 374) nachwies, zeigte sich, dafs lediglich Umwandl. in ein isomeres Hydrazon erfolgte. Die Hydrazone des Acetophenons, Benzaldehyds der Phenylglyoxylsäure, sowie der m-Nitrophenylglyoxylsäure zeigen die Rk. nicht. Ebenso wenig wird das Methylhydrazon verändert. Beide Körper geben dasselbe Reduktionsprod., welches ebenso wie die isomeren Verbb. selbst eingehend untersucht werden wird.

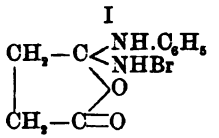
Wahrscheinlich ist die Isomerie durch Umlagerung der Hydrazogruppe in die Azogruppe oder eher nach in den Atomkomplex $<\begin{matrix}NH\\|\\N.C_6H_5\end{matrix}$ zu erklären, stereochemische Isomerie ist nicht anzunehmen. Die Atomgruppe $<\begin{matrix}NH\\|\\N.C_6H_5\end{matrix}$ entspricht der Gruppe $<\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}$, welche BECKMANN im Isobenzaldoxim annimmt. (B. **23**. 1574—87. 9/6. [24/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, *Über die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Succinphenylamid.* Körper, in welchen Cl, Br, OH oder die NO-Gruppe an Stickstoff gelagert sind, erleiden oft sehr leicht eine Verschiebung im Molekül, wobei das negative Element oder die negative Gruppe durch ein positiveres Element oder Radikal ersetzt wird. Wird Cl etc. durch X ausgedrückt, so hat man folgende Umwandlungen:

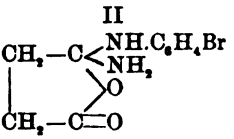
$$\begin{matrix}-N-X\\|\\=C-(C_mH_{n+1})\end{matrix} \quad \text{wird} \quad \begin{matrix}-N-H\\|\\=C-(C_mH_nX)\end{matrix} \quad \text{oder auch} \quad \begin{matrix}-N-(C_mH_{n+1})\\|\\=C-X\end{matrix}.$$

Derartige Umwandlungen erleiden nicht nur die Bromamide einbasischer organischer Säure in alkalischer Lsg., sondern nach vorliegender Unters. auch die der mehr-

basischen. Löst man 1 Mol. Succinphenylamid, $C_4H_4O_2(NH_2)(NH.C_6H_5)$, in einer alkal. Lsg. von Kaliumhypobromit (1 Mol.) und setzt einen Überschufs von Essigsäure hinzu, so erhält man als Nd. Succinphenylbromamid (I), welches sehr unbeständig ist und sich in heifser alkoh. Lsg. sehr leicht in Succin-p-bromphenylamid (II) umwandelt, wobei ein Atom Wasserstoff und ein Atom Brom ihre Plätze umtauschen.



I



II

Das Succin-p-bromphenylamid (F. 213—215° unter Zers., Nadeln und Täfelchen aus A., wl. in Ä., l. in h. W.) wird beim Kochen mit verd. Kalilauge unter Ammoniakentwickelung und Bildung von $KO.CO—CH_2—CH_2—CO—NH.C_6H_4Br$ gelöst, welch letzterer Körper sich beim weiteren Erhitzen der alkal. Lsg. sich in p-Bromanilin und Bernsteinsäure zers. Die aus dem Kaliumsalz gewonnene p-Bromphenylamidbernsteinsäure, $HO.CO—CH_2—CH_2—CO—NH.C_6H_4Br$, schm. bei 186—187° (Nadeln aus W., ll. in sd. A.) und wird auch bei Einw. von Kaliumhypobromid auf Phenylamidbernsteinsäure, $HO.CO—CH_2—CH_2—CO—NH.C_6H_5$ (MENSCHUTKIN, **A. 182.** 179) erhalten. Das Succinphenylbromamid liefert beim Erwärmen (55—60°, 2½ Stdn.) mit Kalilauge (1 : 1) die *a-b-Phenyl-β-ureïdopropionsäure*, $C_6H_5NH—CO—NH—CH_2—CH_2—CO_2H$ (F. 171—172°, unter CO_2-Entw. und Bildung von Diphenylharnstoff, Täfelchen und Nadeln, l. in A. etc., wl. in Chlf. etc.) nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}N_2BrO_2 + KOH = C_{10}H_{12}N_2O_3 + KBr.$$

Konzentriertere Kalilauge wirkt auf letztere Säure so ein, dafs sich unter Entw. von Anilindämpfen das Salz $KO.CO—NH.CH_2.CH_2.CO_2K$ bildet, aus welchem mittels Salzsäure die unbeständige Säure $HO.CO—NH.CH_2.CH_2.CO_2H$ in Freiheit gesetzt wird, die ihrerseits bei Anwendung eines Überschusses von Salzsäure vollständig in CO_2 und β-Amidopropionsäure zersetzt wird. Acetylchlorid führt in der Hitze die Phenylureïdopropionsäure in *β-Laktylphenylharnstoff* (*α-Phenylhydrouracil*), $CO<\begin{matrix}N(C_6H_5)—CO\\NH——CH_2\end{matrix}>CH_2$ (F. 231—234°, Nadeln aus W., l. in CS_2 und Chlf.), über, welcher Körper schwach basische Eigenschaften besitzt, in alkal. Lsg. unter Aufnahme eines Mol. H_2O die Säure regeneriert und beim Erhitzen mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid auf 100° in zugeschmolzenen Röhren *a-b-Phenylacetylhydrouracil*, $C_{10}H_9N_2O_2(C_2H_3O)$ (F. 135—138°, Nadeln aus W.), liefert. Analog der Bildung der Hydantoïnsäure aus Harnstoff u. Glykokoll läfst sich die a-b-Phenyl-β-ureïdopropionsäure synthetisch durch Erhitzen eines Gemisches von Phenylharnstoff (1 Mol.) und β-Amidopropionsäure (1 Mol.) gewinnen. Derivate der Phenylureïdopropionsäure: a) *Äthyläther*, $C_{10}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$ (F. 84—85°, Nadeln, ll. in A., Ä. etc.); b) a-b-p-Bromderivate, $C_6H_4Br—NH—CO—NH—CH_2—CH_2—CO_2H$ (Z. 229°, Nadeln aus A.), erhalten aus Succinbromphenylbromamid mittels KOH; c) a-b-Dibromderivat, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_3$ (F. 201—202°, Nadeln aus W.), erhalten durch Einw. von Kaliumhypobromit auf die alkal. Lsg. der Phenylureïdopropionsäure, die Bromatome befinden sich in o- und p-Stellung zu Stickstoff; liefert beim Erhitzen mit Kalium Dibromanilin (1.2.4) (F. 78—81°); d) a-b-sym.-Tribromderivat, $C_{10}H_9Br_3N_2O$ (F. 219—220° unter Zers., Nadeln aus A. und Eg.); erhalten durch Einw. von Kaliumhypobromit (2—3 Mol.) auf die in überschüssigem Alkali gelöste Säure; liefert beim Erhitzen mit Kalium u. a. Tribromanilin, $C_6H_4Br_3.NH_2$ (F. 122—124°), dessen Bromatome symmetrisch verteilt sind. (RPB. **9.** 33—68. Juni. [Januar.] Amsterdam.) WACHTER.

Ludwig Gattermann, *Zur Isomerie Stickstoff haltender organischer Substanzen. Nitro-p-acettoluid*:

krystallisiert aus W. in intensiv gelben Nadeln, aus kaltem A. in farblosen Tafeln. Beide Modifikationen gehen durch Krystalle der anderen Modifikation aus dem überschmolzenen Schmelzfluſs ineinander über. Der F. ist derselbe, weil die farblose Verb. kurz vor dem F. in die gelbe übergeht. Analog verhalten sich Homologe, z. B. die Butyrylverb., ähnlich auch Acetylazimidotoluol (67. 1141) u. p-Azoxyanisol (s. nächstes Ref.). Die Erscheinungen können in verschiedener Weise erklärt werden, müssen aber zuvor eingehender untersucht werden. (B. 23. 1733—37. 23/6. [11/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. Gattermann u. **A. Ritschke**, *Über Azoxyphenoläther*. Da Phenoläther sich in manchen Rkk. wie KW-stoffe. verhalten, so konnten die von JANOWSKY beim Azoxytoluol angeblich beobachteten Isomerien auch beim Azoxyphenoläther auftreten. Es ist dies hier ebensowenig der Fall wie beim Azoxytoluol selbst (vgl. **90.** I. 530), doch tritt das p-Azoxyanisol in zwei Modifikationen auf (vgl. vor. Ref). Bemerkenswert ist, daſs bei der Red. der Nitrophenoläther sowohl die Äthylgruppe durch die Methylgruppe als auch umgekehrt verdrängt wird, wenn die Red. sich in dem Alkohol mit dem anderen Radikal vollzieht, und zwar findet die Verdrängung statt, ehe es zu einer Reduktion kommt. Die Azoxyphenoläther zeigen — bis auf die Amylverb. — die Erscheinungen der flieſsenden Krystalle (LEHMANN. **90.** I. 75 u. II. 34).

p-Azoxyanisol, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, gelbe Nadeln, F. 116°; *p-Azoxyphenetol*, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, Nadeln, F. 134°; *p-Azoxyphenolamyläther*, $C_{22}H_{30}O_3N_2$, goldgelbe Blätter, F. 98°; *Anisolazoxyphenetol*, $C_{15}H_{16}O_3N_2$, Blättchen, F. 86°. (B. **23**. 1738—50. 23/6. [11/6.].) WAGNER.

Ernst Beckmann, *Zur Isomerie der Aldoxime* V (IV. **89.** II. 499). Für die isomeren Benzaldoxime hat Vf. (**89.** I. 428) die Formel $C_6H_5.CH : NOH$ und $C_6H_5.CH.NH$ begründet, hauptsächlich deshalb, weil in dem Benzyläther, dessen Bild.

von wenig Nebenprodd. begleitet ist, einmal das Benzyl an Kohlenstoff, das andere Mal an Stickstoff gebunden ist. Deshalb wurde von den in Betracht kommenden stereochemischen Formeln abgesehen. HANTZSCH u. WERNER haben (**90.** I. 370) die Benzaldoxime selbst für strukturidentisch erklärt u. stereochemische Formeln vorgeschlagen. Sie stützen sich besonders auf die Verss. von GOLDSCHMIDT, der beiden Körpern die Formel $C_6H_5.CH : NOH$ zuerteilt, weil beide, allerdings unter Bild. isomerer Prodd., mit Phenylcyanat reagieren. Vf. weist nun nach, daſs Phenylcyanat selbst bei niedriger Temperatur leicht umlagernd auf die Aldoxime wirkt, ferner daſs auch der β-Benzyläther noch ein Molekül Phenylcyanat aufnimmt. Es ist also keineswegs, wie GOLDSCHMIDT annimmt, das Phenylcyanat unter allen Umständen im stande, die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe zu beweisen. Für die Bild. von Nitril aus den Oximen wird nachgewiesen, daſs ihr die Bild. von Amid vorangeht, daſs also die Nitrilbild. auch beim Isobenzaldoxim nicht auf direkter Anhydrisierung beruht.

Auch bei den Anisoximen wird durch Benzylierung glatt je ein Benzyläther mit den Charakteren von α- u. β-Verb. erhalten.

α-Benzaldoxim. Zur Darst. wird käufl. Benzaldehyd mit überschüssiger 20 bis 25%iger Natronlauge u. portionsweise mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, man schüttelt die Lsg. mit Ä. aus u. fällt das Oxim mit CO_2. Zu eventueller Reinigung trägt man das Oxim in alkohol. Natriumäthylatlsg., die α-Na-Verb. fällt aus, etwaige β-Verb. bleibt gelöst.

β-Benzaldoxim. Man leitet trockene HCl in ätherische Lsg. von α-Oxim, trägt das ausfallende β-Oximchlorhydrat, nach dem Waschen mit Ä., in Ä. ein, der im Scheidetrichter über konz. Sodalsg. geschichtet ist. Beim Umschütteln erfolgt die

Zers., das Oxim geht in den Ä., der in der Kälte verdunstet wird. Das Chlorhydrat krystallisiert nach A. Focк rhombisch, 0,5612 : 1 : 0,404. Wäscht man das β-Oxim mit Bzl., so wird es beständig u. verwandelt sich spontan nicht mehr in die α-Verb.

α-Anisaldoxim (H. III. 52) schm. bei 61—62°; der α-Benzyläther, $C_{15}H_{15}O_2N$, wird sowohl durch Benzylierung des α-Oxims, als aus Anisaldehyd und α-Benzylhydroxylamin gewonnen, Blättchen aus verd. A., F. 46,5°, ll. in A. u. Ä., in ätherischer Lsg. entsteht durch HCl, wie beim Benzyläther des α-Benzaldoxims, kein Chlorhydrat.

β-Anisaldoxim, $C_8H_9O_2N$, wird als bei 131° unter Zers. schm. Chlorhydrat, $C_8H_{10}O_2NCl$, aus ätherischer Lsg. des α-Oxims durch trockene HCl gefällt, Nädelchen, F. 130—130,5°, wl. in Bzl., beständig gegen A., nicht aber gegen Ä. Der Benzyläther entsteht sowohl direkt, als aus dem Anisaldehyd mit β-Benzylhydroxylamin, $C_{15}H_{15}O_2N$; Täfelchen aus Ä., F. 106—107°, wl. in Ä., besser in A., Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}O_2N.HCl$, F. 167—168° u. Zers.

Umlagerung der Aldoxime. Eine Lsg. von HCl in Acetanhydrid enthaltender Essigsäure lagert beim Erwärmen die α-Verbb. des Benzaldoxims zunächst in β-Verbb. um, später erfolgt Bild. von Amid u. Nitril; vermindert man die Menge des Anhydrids, so verzögert sich die Umlagerung, läfst man es ganz weg, so wird kein Nitril gebildet. Demnach ist als erste P-Base der Rk. die Bildung von Amid anzusehen. Beim Anisaldoxim ist die Umwandlung analog, doch erfolgt die Bildung von Nitril leichter, so dafs man kein Anhydrid anwenden darf, um Amid zu erhalten. Der F. des Anisamids liegt bei 163—164°, nicht bei 137—138° (H. II. 679). (Fortsetz. folgt.) (B. **23**. 1680—92. 23/6. [12/6.] Leipzig. Ostwald's Lab.) Wagner.

B. Rathke und **R. Oppenheim**, *Entschwefelung des Triphenylguanylthioharnstoffs; ein Beitrag zur Kenntnis des Dicyandiamids.* Dicyandiimid kann als Cyanguanidin, $NH_2.C(NH).NH.CN$, oder als ringförmiges Gebilde im Sinne der tautomeren Formeln: $NH:C<^{NH}_{NH}>C:NH$ oder $NH_2.C<^{N}_{N}>C.NH_2$, aufgefafst werden. Ebenso wie die Verb. durch Entziehung von H_2S aus Guanylthioharnstoff $NH_2.CS.NH.C(NH)NH_2$ entsteht, wird aus Triphenylguanylharnstoff (TG abgek.) NHR.CS.NR:C(NH)NHR oder NHR.CS.NH.C(NR).NHR (vgl. **87**, 718) Triphenyldicarbimid gebildet. Dieser Verb. mufs eine der Ringformeln:

$$NR:C<^{NR}_{NR}>C:NH,\quad NR:C<^{NH}_{NR}>C:NR,\quad NR:C<^{N}_{NR}>CNHR,$$

zukommen, wovon die beiden letzten tautomer sind. Ein Vergleich mit Dicyandiimid zeigt ganz verschiedenes Verhalten, letztere Verb. hat demnach keine ringförmige Struktur, ist vielmehr Cyanguanidin.

Entschwefelt man TG durch $Hg(CNS)_2$, so entsteht Triphenylthiammelin, entschwefelt man bei Ggw. von NH_3, so wird Triphenylbiguanid gebildet.

Triphenyldicarbimid, $C_{20}H_{16}N_4 + C_2H_5OH$, Nadeln aus A., ll. in A. und Ä., F. 70—74°; $C_{20}H_{16}N_4HCl$, Nadeln, swl. in A.; $(C_{20}H_{16}N_4)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, rotgelbe Krystalle; $(C_{20}H_{16}N_4)H_2SO_4 + 2H_2O$. Die Base entsteht sowohl durch Entschwefeln des TG mit HgO in alkoh. Lsg. als auch durch einstündiges Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170—180°.

Triphenylbiguanid, $C_{20}H_{19}N_5$, entsteht durch Entschwefelung von TG bei Ggw. von NH_3 oder durch einwöchentliche Einwirk. von Diphenylguanidin auf Phenylcyanid in äther. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Prismen aus A., F. 137°, ll. in A.; $C_{20}H_{19}N_5HCl$, Prismen aus A., wl. in W., ll. in A.

Während das Triphenyldicarbimid also im Entstehungszustand Ammoniak oder Sulfocyansäure aufnimmt und dabei in Triphenylbiguanid, bez. Triphenylthiammelin übergeht, ist die fertig gebildete Verb. nicht mehr dazu im stande. (B. **23**. 1668—75. 23/6. [11/6.] Marburg. Univ.-Lab.) Wagner.

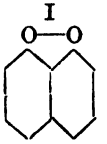
Heinrich Tillmanns, *Über die Anhydride der Diphenylbernsteinsäuren.* Beim Behandeln des Anhydrides der Stilbendicarbonsäure in stark verd. Lsg. mit Natriumamalgam erhält man nach REIMER (B. **14**. 1802): 1. *α-Dibenzyldicarbonsäure* (F. 183°, wird bei weiterem Erhitzen unter Wasserabgabe wieder fest und schm. dann wieder bei 222°; aus dem hierbei gebildeten amorphen, gelblich grün fluoreszierenden Anhydrid wird die ursprüngliche Säure durch Lösen in Alkali etc. wieder gewonnen) und 2) die isomere *β-Dibenzyldicarbonsäure* (F. 229° unter Übergang in die α-Säure). Aus der β-Säure entsteht die α-Säure durch Erhitzen (200°) mit überschüssigem Barytwasser, und umgekehrt aus der α- die β-Säure durch Erhitzen (200°) mit Salzsäure. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse stellte Vf. verschiedene Verss. an, welche folgendes ergaben: 1) α-Dibenzyldicarbonsäure (dargestellt nach FRANCHIMONT, B. **5**. 1048, durch Einw. von Cyankalium auf Phenylbromessigsäureäthylester in alkoh. Lsg. und Verseifung des Prod.) und die isomere β-Säure liefern beim Erhitzen mit Chloracetyl (ANSCHÜTZ), die erstere bei 120° sehr leicht, die letztere beträchtlich schwerer, das *α-Anhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$ (F. 111—112°, wasserklare Täfelchen) und das *β-Anhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$ (F. 112°, wasserklare Täfelchen), welche trotz der fast gleichen FF. und der sehr ähnlichen Gestalt doch nur isomere Verbb. sind, da sie beim Behandeln mit Alkalien etc., wieder in die ursprünglichen Säuren zurückverwandelt werden. 2. Die α-Diphenylbernsteinsäure wird beim Erhitzen auf 222° fast ohne Verlust in ihr Anhydrid übergeführt. 3. Das beim Erhitzen der α-Säure auf 183° erhaltene Produkt besteht aus ihrem Anhydrid und aus β-Diphenylbernsteinsäure (F. 229°, Nadeln), und zwar zeigten mehrere bei den Tempp. 183°, 190°, 200°, 210° ausgeführte quantitative Versuche, daſs auch schon unterhalb 219°, ja bei tieferer Temp. als der F. des Gemenges liegt, die aus der α-Säure gebildete β-Säure in das Anhydrid der α-Säure übergeht, und zwar um so schneller, je höher die Temp. ist. 4. Die β-Säure geht, wie schon REIMER beobachtete, beim Erhitzen über ihren F. in das Anhydrid der α-Säure über, und zwar, wie Vf. nachwies, in fast glatter Weise bei längerem Erhitzen auf 230°. (A. **258**. 87—94. 7/6. [13/3.] Leipzig, Chem. Lab. von Prof. J. WISLICENUS.) WACHTER.

C. J. Bender, *Die natürlich vorkommenden mydriatischen Pflanzenbasen: Hyoscyamin, Atropin, Duboisin, Daturin, Hyoscin und Scopolin.* Vf. erklärt, daſs die von WILL u. der chemischen Fabrik auf Aktien, vormals SCHERING in Berlin beschriebenen Präparate und veröffentlichten Beobachtungen (**88**. 928) von ihm hergestellt, bez. gemacht worden sind, und macht zur Wahrung seiner Prioritätsrechte die folgenden Mitteilungen, die sich beziehen auf die Ausbeuten an Hyoscyamin- u. Atropinsulfat aus Belladonnawurzeln u. auf die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin. Reines Atropin ist ferner nach den Beobachtungen des Vf. und in Bestätigung der Angaben LADENBURG's optisch völlig inaktiv, der F. desselben ist 116°, der des Hyoscyamins bei 108°. Das aus letzterem dargestellte Goldsalz schmilzt etwas höher, als in der Litteratur angegeben. Die Hyoscinsalze stellte Vf. in mehrere zentimeterlangen Krystallen dar u. isolierte aus Duboisia Myoporoides luftbeständiges Hyoscinsulfat neben einer amorphen, nicht näher untersuchten Base. Endlich verweist Vf. bezüglich des Scopolins auf die Unters. von SCHMIDT (**90**. I. 908), welche dieser mit den vom Vf. ihm eingesandten Präparaten angestellt hat. Als neue Beobachtung wird noch hinzugefügt, daſs das Goldsalz des Scopolins in glänzenden, bis 2 cm langen, ziemlich breiten Nadeln krystallisiert und gegen 214° schm. Das Hydrobromid bildet mehrere Zentimeter lange Krystalle; beim Trocknen über H_2SO_4 betrug der Gewichtsverlust 12,34%, der Bromgehalt des getrockneten Salzes ergab sich als 21,11%. (ChZ. **14**. 805. 18/6.) SACHSSE.

R. Meldola und **F. Hughes**, *Ein drittes Naphtochinon.* Bei der Einw. von rauchender HNO_3 auf Dibrom-α-naphtol wurde aufser Monobromindon (**90**. I. 943)

eine kleine Menge eines bei Behandlung der Rohprodd. der Rk. mit A. darin unl. zurückbleibenden Körpers gewonnen. Derselbe bildet im reinen Zustande hellgelbe Nadeln, die keinen festen F. haben u. bei 220° sich schwärzen. Es ist ein neues *Naphtochinon* u. wird nicht durch SO_2, wohl aber durch Zinkstaub u. Essigsäure reduziert zu einem in weifsen Nadeln krystallisierenden *Dihydroxynaphtalin*, welches an der Luft dunkler wird, keinen festen F. besitzt u. sich bei 205° schwärzt; es hat alle Eigenschaften eines Phenols und wird leicht in das Chinon durch Oxydation zurückverwandelt. Bei Behandlung mit Permanganat geht es in 1 : 2 : 3-Oxyphtalsäure, $C_6H_3(OH)(COOH)_2$, F. 194—197°, über, und Vff. schliefsen daraus, dafs das Chinon das unbekannte *Peri-Derivat* I

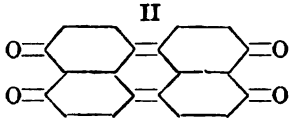
I



ist. Die Bildung des Chinons erklären die Vff. dahin, dafs bei der Bromierung von α-Naphtol eine kleine Menge Peri-monobrom-α-naphtol entsteht, die dann durch die Einw. von HNO_2 in das Chinon verwandelt wird.

In der Diskussion spricht ARMSTRONG auf Grund der Eigenschaften des neuen Naphtochinons die Vermutung aus, dafs der Körper eine Ketonverb. von höherem Molekulargewichte der Formel II sei. Die dem Bromindon von MELDOLA beigelegte Formel (**90**. I. 943) steht nicht im Einklange mit der Farbe dieser Verb. QUINCKE glaubt, dafs das von GRAEBE und FEKO (**87**. 519) bei Oxydation von Acenaphten erhaltene Chinon mit dem der Vff. identisch sei. — Gegen die Bemerkung von ARMSTRONG wendet GROVES ein, dafs zwar das neue Chinon in den meisten Lösungsmitteln wl. sei, aber doch gut krystallisiert erhalten wurde, während das Dichinon ein krystallinisches Pulver sei. MELDOLA hebt hervor, dafs die von GRAEBE beschriebene Verb. die Formel $C_{24}H_{14}O_2$ habe. Zur Entscheidung, ob der neue Körper die von ARMSTRONG für wahrscheinlicher gehaltene Formel II besitze, werde die Anwendung der RAOULT'schen Methode versucht werden. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 286.) BODL.

II



Arthur Lubbe, *Neuere Beiträge zur Aconitinforschung*. PAUL und KINGZELT gewannen 1877 aus japanischen Aconitknollen eine WRIGHT's Pseudaconitin ähnliche Base: $C_{29}H_{45}NO_9$; WRIGHT und LUFT dagegen eine Base von der Zus. $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, F. 184—186°, welche sie Japaconitin nannten. Mit alkoh. KOH gekocht, spaltet es sich in Benzoësäure und Japaconin:

$$C_{66}H_{88}N_2O_{21} + 3H_2O = 2(C_7H_6O_2) + 2(C_{26}H_{41}NO_{10}).$$

Das Japaconin kann als eine Verb. $C_{26}H_{39}NO_7\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases}$ aufgefafst werden, während das Japaconitin vielleicht als Sesquiapojapaconitin der Formel:

$C_{26}H_{39}NO_7\begin{cases}OC_7H_5O\\O\end{cases}$
O
$C_{26}H_{39}NO_7\begin{cases}O\\OC_7H_5O\end{cases}$

zu betrachten ist. Vf. hat die Knollen der wissenschaftlich noch nicht festgestellten Kusa-uzu-Pflanze Japans nach der Methode von DUQUESNEL auf Alkaloide verarbeitet u. erhielt 0,14% Rohalkaloid und 0,07% Reinalkaloid. Aus der alk., mit Ä. erschöpften Fl. erhielt Vf. noch eine braune, amorphe, bitter schmeckende, N-haltige M., die mindestens noch 2 amorphe Basen enthielt. Die Zus. des Reinalkaloids fand Vf. zu: $C_{33}H_{44}NO_{12}$, u. er erachtet dasselbe als identisch mit demjenigen aus den Knollen von Aconitum Napellus. Die Zus. des Aconitins von WRIGHT ist: $C_{33}H_{43}NO_{12}$, desjenigen von JÜRGENS: $C_{33}H_{47}NO_{12}$, also nahezu dieselbe, wie die vom Vf. ermittelte.

Das Aconitin stellt rhombische, zu büschelförmigen oder radialfaserigen Gruppen vereinigte Säulen dar. Aus k. gesättigter Lsg. erhielt Vf. Krystalle der Formel:

$\infty\breve{P}\infty.\infty P.oP$, aus h. gesättigter Lsg. $\infty P.\infty\breve{P}\infty.oP.\breve{P}\infty.P$. Zers. sich teilweise bei 110°, F. 183—184°, $[\alpha]_D$ — 34,46. Geschmack nicht bitter, sondern prickelnd und brennend. Das jodwasserstoffsaure Salz ist u. Mikr. schon bei $^1/_{200}$ mg deutlich als Kryställchen zu erkennen. Jodjodwasserstoffsäure und Kaliumquecksilberjodid sind sind die schärfsten Reagenzien auf Aconitin. Vf. konnte, neben Aconitin, Pseudoaconitin in der Drogue nicht nachweisen. Die Angaben Lewins über die physiologische Wirkung fand Vf. bestätigt. Die Wirkung des Aconitins erstreckt sich in bestimmter Weise sowohl auf die Enden gewisser Nerven als auch auf verschiedene ganglionäre Apparate, wie Gehirn (Respirationszentrum, Pupillenerweiterung, Herzzentrum, Vaguszentrum etc.), sowie auf das Herz; Aconitin tötet in gröfseren Dosen die quergestreifte Muskulatur. Chemisch wird das Aconitin dabei nicht verändert, übt übrigens nach dem Vf. keine zers. Wirkung auf die Blutkörperchen aus.

Oscar Lezius hat die Tochterknollen der Langgaard'schen Varietät „Shirakawauzuware" von Aconitum sinense untersucht. Die Drogue wird eingesalzen aus Japan exportiert, schmeckt erst salzig, dann brennend scharf bitter. Die Knollen waren 2,5—3,7 cm lang, 1,5—2,5 cm breit u. 3,8—11,7 g schwer. Die Zellen der Rinde sowohl als auch die des polyedrisch-radial angeordneten Markes enthalten reichlich kleine Stärkekörner. Vf. gewann 0,02% eines krystallinischen Alkaloids und 2 amorphe Basen. Vf. hält das Alkaloid, F. 180,9°, für identisch mit dem Aconitin aus Aconitum Napellus; Pseudoaconitin war nicht nachzuweisen. (Diss. Dorpat. 1890; ApZ. 5. 321.)

Hefelmann.

Hugo Andres, *Die spektroskopischen Eigenschaften des russischen Pfefferminzöls.* Tichomirow (**88**. 1437) hat das spektroskopische Verhalten des englischen Pfefferminzöles studiert, wobei charakteristische Kriterien für die Güte erhalten wurden; Vf. hat deshalb auch das russische Öl untersucht und gefunden, dafs dasselbe kein eigentümliches Spektrum besitzt, beim Behandeln mit konz. Essigsäure und HNO_3 dieselben Farbenrkk., wie die englische Ware, liefert und in letzterem Falle wie dieses ein lang anhaltendes, zweibändriges Absorptionsspektrum giebt. Der Unterschied zwischen dem spektroskopischen Verhalten beider liegt nur darin, dafs im russischen Öl die Farben der zu untersuchenden Fl. sich viel rascher verändern, u. dafs das kohlschwarze Band im dreibändrigen rotgefärbten Teile des Spektrums, welches beim englischen Öle den Raum zwischen 8,5—9,5 (D = 10) einnimmt, beim russischen Öl etwas breiter ist u. zwischen 8,5—10 liegt. Aufserdem ist im Spektrum des ersteren der am stärksten gebrochene Teil, von 14,5 bis zum ultravioletten Ende, vollständig klar, während beim russischen Öl der blaue u. violette Teil verdunkelt ist. (PRu. **29**. 357—60. Pharm. Lab. Univers. Moskau.) Proskauer.

Physiologische Chemie.

A. von Planta, *Über einige stickstoffhaltige Bestandteile der Wurzelknollen von Stachys tuberifera.* (Vgl. auch **89**. I. 22.) Neben Eiweifsstoffen enthalten die Knollen beträchtliche Mengen anderer N-Verbb., aufser Glutamin und Tyrosin wurde eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Base gefunden. Letztere ist möglicherweise Betain. (B. **23**. 1699—1700. 23/6. [11/6.] Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. Polyt.) Wgb.

H. T. Brown und **G. H. Morris**, *Untersuchungen über die Keimung einiger Gramineen.* (JCh. **57**. 458—528; C. **90**. I. 1006.) Arendt.

O. Liebreich, *Lanolin und Nachweis der Cholesterinfette beim Menschen.* In dem Wollfette sind nach Unterss. von Hartmann (1868) und E. Schulze (1870) die Cholesterin- und Isocholesterinäther der fetten Säuren enthalten, und es lag daher die Frage nach dem Vorkommen ähnlicher Fette von einatomigen Alkoholen in anderweiten tierischen Epidermisgebilden vor. Von der Voraussetzung ausgehend,

daſs die keratinöse Substanz auch von Cholesterin oder dem Cholesterinfette ähnlichen Fetten durchdrungen sei, wurde die LIEBERMANN'sche Cholestolreaktion mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure benutzt und gleichzeitig eine vom Vf. beobachtete Eigenschaft der Cholesterinfette, bis zu 200% W. aufzunehmen, eine Eigenschaft, die den bekannten Glycerinfetten fehlt. Es gelang, in der menschlichen Haut u. den Haaren, der Vernix caseosa, den Federn und Schnäbeln der Vögel, im Huf und den Kastanien der Pferde u. s. w. den Nachweis für das Vorkommen des Cholesterinfettes zu geben. Obgleich in den Federn der Pinguine ausnahmsweise kein Cholesterinfett, sondern ein anderes Fett gefunden wurde, so kann man, besonders da letzteres sich als kein Glycerinfett ergab, annehmen, daſs alle Tiere mehr oder weniger von den Äthern des Cholesterins, eines einatomigen A., eingehüllt sind. Daſs dieses Fett, wie die Wachsarten bei den Pflanzen, als Schutzfett dient, ist durch die Unterss. GOLDSTEIN's bewiesen, welcher die Unzerlegbarkeit des Cholesterinfettes gegenüber dem Glycerinfette durch Mikroorganismen mit Hülfe verschiedener Methoden prüfte u. zeigte, daſs Nährgelatine mit Lanolin bedeckt, unverändert bleibt, während Glycerinfette diesen Schutz nicht gewähren.

Für den *Nachweis der Cholesterinfette beim Menschen* wurde erstlich eine verschärfte Untersuchungsmethode angewandt, indem neben dem Essigsäureanhydrid und der Schwefelsäure noch Chloroform benutzt wurde. Dieselbe, groſse Vorteile bietende Modifikation der LIEBERMANN'schen Rk. hat auch gleichzeitig BURCHARD (**90**. I. 25) angewandt, und Vf. bezeichnet sie daher, ohne hier Prioritätsansprüche geltend zu machen, als LIEBERMANN-BURCHARD'sche Rk. Zweitens gelang es, eine Trennung der Cholesterinfette von dem Cholesterin zu bewerkstelligen. Die dazu angewandten Substanzen sind der Acetessigäthyläther und der Äthylacetessigäthyläther. Diese beiden Körper sind vor anderen dadurch ausgezeichnet, daſs der Lösungskoeffizient derselben für Cholesterin ein bei weitem gröſserer ist, als für das Lanolin. Werden Lanolin und Cholesterin in den h. Lösungsmitteln in nach dem Lösungskoeffizienten berechneten Mengen gelöst, so scheidet sich beim Erkalten das Lanolin ab, während Cholesterin gelöst bleibt. Der Nd. wird nach dem jedesmaligen Auswaschen mit Acetessigäthyläther oder Äthylacetessigäthyläther mehrere Male von neuem gelöst, so daſs schlieſslich ein von freiem Cholesterin befreites Cholesterinfett übrig bleibt. Menschliche Vernix caseosa, die bekanntlich eine weiſse, salbenartige M. ist und aus dem Sekrete der Talgdrüsen gemengt mit Epidermis besteht, enthält neben Glycerinfetten auch Lanolin. (DBR. 1890. 363—65. [29/11.* 89.].) SACHSSE.

Edmond Perrier, *Künstliches Meerwasser für Aquarien.* Die Benutzung von künstlich hergestelltem Seewasser für Aquarien ist bisher so oft von Miſserfolg in Bezug auf die Erhaltung der Tiere begleitet gewesen, daſs man geglaubt hat, dem natürlichen Seewasser gewisse mysteriöse und künstlich nicht nachahmbare Eigenschaften zuschreiben zu müssen. Aus diesem Grunde und weil der Transport von natürlichem Seewasser mit groſsen Kosten verbunden ist, sollte auch die Ausstellung lebender Seetiere während der vorjährigen Pariser Weltausstellung anfänglich unterbleiben. Die Schwierigkeit wurde indes überwunden durch nachfolgende, vom Vf. angegebene Lösung. In 3 cbm wurden 100 kg eines trockenen Gemisches von:

$NaCl$	$MgCl_2$	KCl	$MgSO_4$	$CaSO_4$
78	11	3	5	3

aufgelöst. Es zeigt sich, daſs bei genügender Durchlüftung dieses W. die Seetiere, namentlich auch die Austern, ebenso lange lebten wie in natürlichem Seewasser. (Cr. **110**. 1076—79. [27/5.*] SACHSSE.

C. Orthmann, *Über den Einfluſs der komprimierten Luft auf die Harnstoffproduktion.* Aus Anlaſs des Widerspruches zwischen A. FRAENKEL u. HADRA, der eine geringe Harnsoffsteigerung bei erhöhtem Luftdruck gefunden hatte, hat Vf. diese Frage

von neuem an sich selbst untersucht. Er schied bei gleichmäfsiger Diät, die etwa 100 g Eiweifs, 150 g Fett u. 220 g Kohlehydrate pro Tag bot, im Mittel von 5 Tagen 33,96 g Harnstoff (nach LIEBIG-PFLÜGER) aus. Als er an den darauffolgenden 5 Tagen je $1^1/_2$—3 Stunden im pneumatischen Kabinet bei $1^1/_2$—2 Atmosphären verweilte, schied er im Mittel 35,36 g oder 4,1 % Harnstoff mehr aus. Daraus schliefst Vf., dafs die komprimierte Luft eine mäfsige Steigerung des Eiweifszerfalles bewirkt. (Diss. Halle 1889; Cm. **28**. 446. 14/6.) PROSKAUER.

Rubner, *Verdaulichkeit des Käses*. Der Schweizerkäse wird im Darmkanal des Menschen sehr gut ausgenutzt. Nach den Verss. des Vf.'s gehen bei Ausnutzung verloren:

	bei 2291 g Milch u. 220 g Käse	bei 2050 g Milch u. 218 g Käse	bei 2209 g Milch u. 517 g Käse	Milch bei kleineren Mengen
von Trockensubst.	6,0	6,8	11,3	8,4
vom Eiweifs . .	3,7	2,9	4,9	7,0
vom Fett . . .	2,7	7,7	11,5	7,11

Die Ausnutzung verschlechtert sich, wenn zu reichlich an Käse aufgenommen wird, und zwar bemerkt man zunächst eine nennenswerte Herabsetzung der Fettresorption. (Molk. Ztg. 1889. 51; VNa. **4**. 421.) PROSKAUER.

Ellenberger und **Hofmeister**, *Verdauung von Fleisch bei Schweinen*. Als Fortsetzung früherer Verss. (**88**. 588. **89**. I. 355), durch welche die Verdauung pflanzlicher Nährstoffe festgestellt wurde, untersuchten Vff. nunmehr die Fleischverdauung der Schweine. Nach einer längeren Vorbereitung durch ein N-freies Futter erhielten die Tiere das aus 500 g Pferdefleisch bestehende Versuchsfutter, welches nur noch unl. Eiweifs enthielt. Die 7 Versuchstiere wurden dann zu verschiedenen Stunden und zwar 1, 2, 3, 4, 5, 8, 12 Stunden nach der Mahlzeit getötet und dem toten Tiere so rasch als möglich der am Pylorus und an der Cardia abgeschnürte Magen, der aufserdem durch eine umgelegte Ligatur in eine linke Cardia- und eine rechte Pylorushälfte zerlegt war, und der durch Abbinden ebenfalls in seine einzelnen Abteilungen geschiedene Darmkanal entnommen. Es handelte sich darum, den Säuregrad und die Säurenatur des Mageninhalts, das vorhandene gelöste und ungelöste Eiweifs und das vorhandene Pepton zu bestimmen. Bei der Beurteilung der Versuchsresultate mufs in Betracht gezogen werden, dafs ein bestimmter Teil des im Magen- und Darminhalte gefundenen N aus dem Tiere stammt und nicht mit der Nahrung eingeführt ist. Derselbe wurde, wie früher, dadurch festgestellt, dafs ein Tier längere Zeit mit N-freier Nahrung ernährt und dann dessen Magen- und Darminhalt auf N-Gehalt untersucht wurde, der dann als Körpereiweifs berechnet wurde.

Als wesentliche Ergebnisse der Verss. ergaben sich folgende: 1. der Säuregehalt des Filtrates des Mageninhaltes ist bei reiner Fleischnahrung ein verhältnismäfsig niedriger. Wenn trotzdem so bedeutende Mengen Eiweifs verdaut u. so erhebliche Mengen Pepton im Magen vorhanden waren, so erklärt sich dies wesentlich daraus, dafs das Fleisch die Säure im Magen absorbiert, sich damit imbibiert. Das in den Magen eingeführte, verhältnismäfsig trockene Fleisch nimmt die lebhaft diffundierende HCl in sich auf und hält die imbibierte Säure beim Filtrieren u. Auspressen fest. Die Verdauung kann demnach bei einem so geringen Säuregehalte des Filtrates stattfinden, bei welchem der Magensaft, wenn er auf Eiweifs wirkt, welches noch keine Säure aufgenommen hat, unwirksam ist. 2. Der Säuregrad des Mageninhaltes ist nach der Natur der Nahrung verschieden. Bei Haferfütterung ist die Säuremenge des Mageninhaltes die bedeutendste, dann folgt die Kartoffel- u. dann die Fleischnahrung. 3. Die Natur der Säure des Mageninhaltes ist verschieden nach der Natur

der Nahrungsmittel. Bei reiner Fleischnahrung findet man im Mageninhalte nur wenig organische Säuren u. fast nur HCl. Bei Ernährung mit stärke- u. zuckerhaltigen Stoffen kommt viel Milchsäure in der Magenflüssigkeit vor. 4. Der Säuregrad des Mageninhaltes ist je nach der Verdauungsstunde verschieden, er nimmt mit der Länge der Verdauung zu. 5. Der Säuregrad der Fl. des Inhaltes der linken, der sog. Cardiahälfte des Magens ist verschieden von dem Säuregrad der rechten, der Fundus-Pylorushälfte, u. zwar ist der in der Cardiahälfte herrschende Säuregrad mindestens in den ersten Verdauungsstunden stets niedriger als der Säuregrad in der Fundusregion. 6. Der Peptongehalt des Mageninhaltes nimmt prozentisch u. absolut in der ersten Zeit der Verdauung, mindestens bis zur fünften Verdauungsstunde zu, während später der absolute und vielleicht auch der prozentische Peptongehalt des Mageninhaltes wieder abnimmt. Bei Ernährung mit Vegetabilien, welche reichlich Eiweiſs enthalten, haben Vff. sowohl bei Schweinen als bei Pferden dasselbe Verhalten des Peptongehaltes konstatieren können. 7. Die Menge des gelösten Eiweiſses ist im Mageninhalte nur in den ersten Verdauungsstunden bedeutend, später übersteigt sie kaum 0,5% in der Magenflüssigkeit.

8. Der Gehalt des Dünndarminhaltes an ungelöstem Eiweiſs ist stets unbedeutend (1—5 g); dagegen kommt das gelöste Eiweiſs in gröſseren Mengen (2—11 g) als das ungelöste vor. Die Peptonmengen sind zwar nicht bedeutend, sie übertreffen aber die Mengen des ungelösten Eiweiſses. Dagegen ist in der Regel mehr gelöstes Eiweiſs als Pepton zugegen. Bei Ernährung mit Vegetabilien haben Vff. viel geringere Mengen (0,8—2 g) u. häufig gar kein Pepton im Darminhalte gefunden. 9. Der Flüssigkeitsgehalt des Mageninhaltes nimmt bei Fleischnahrung mit fortschreitender Verdauung zu. Während derselbe in den ersten Verdauungsstunden 84—85% beträgt, erreicht er in der 8. Stunde 91 u. in der 12. Verdauungsstunde 93%. Dies ist aber keineswegs bei jeder Ernährung der Fall. Eine Zunahme des Wassergehaltes mit fortschreitender Verdauung konnte bei Haferfütterung nicht konstatiert werden. Bei Kartoffelfütterung war der Wassergehalt ein bedeutend höherer als bei Haferernährung. 10. Über den Aufenthalt der Nahrung im Magen kann man sich am besten orientieren, wenn man den Trockenrückstand des genossenen Fleisches mit dem Trockenrückstande des Mageninhaltes vergleicht (I), oder indem man allen im Magen vorkommenden N bestimmt, auf Eiweiſs berechnet, dann die Summe um das Körpereiweiſs verkleinert u. die Differenz mit dem genossenen Fleisch bildet (II). Die Zahlen der ersten Querreihe geben die Stunden nach der Mahlzeit an, die übrigen Zahlen, wieviel Prozent von dem Trockenrückstande des aufgenommenen Fleisches verschwunden waren, je nachdem man nach I oder II rechnet.

	1	2	3	4	5	7	12
I	21,7	31,1	—	40,2	49,5	85,3	88,7
II	9,5	27,7	22,2	32,3	40,0	83,0	87,8

Die Aufenthaltszeiten des Fleisches im Magen erweisen sich nach beiden Berechnungen ähnlich, mit Ausnahme der 1. Stunde, wofür eine Erklärung fehlt. Der Aufenthalt der Nahrung im Magen richtet sich natürlich auch nach der aufgenommenen Nahrungsquantität u. nach der Natur der Nahrung. Bei Fütterung mit Kartoffeln erfolgt der Übertritt in den Darm in ähnlicher Weise wie bei Fleischnahrung, bei Haferfütterung erfolgt der Übertritt viel langsamer. 11. Von den mit dem Fleische aufgenommenen Eiweiſsmengen waren 12 Stunden nach der Mahlzeit 88% verdaut. Bei Ernährung mit Körnern waren 10 Stdn. nach der Mahlzeit nur 70 u. 22 Stdn. nachher nur 75% des in den Körnern enthaltenen Eiweiſses verdaut. 12. Die Resorption des verdauten Fleisches anlangend, so sind nach 12 Stdn. nach einer Mahlzeit von 500 g Fleisch schon beinahe 85% des in ihm enthaltenen Eiweiſses nicht allein verdaut, sondern auch schon in die tierischen Säfte übergegangen. Bei Ernährung

mit Körnern stieg die Gesamtresorption der N-haltigen Stoffe derart, daſs 3 Stdn. nach der Mahlzeit ca. 40, 10 Stdn. nachher ca. 68 u. 22 Stdn. nachher ca. 75% des in den aufgenommenen Körnern enthaltenen Eiweiſses resorbiert waren. Danach wird das in Form von Fleisch eingeführte Eiweiſs rascher verdaut u. resorbiert als das pflanzliche, in Hafer u. anderen Körnern enthaltene Eiweiſs. (DBR. 1890. 280—89. Dresden. Physiol. Abt. der tierärztl. Hochschule.) SACHSSE.

N. Zuntz u. **Georg Katzenstein**, *Einwirkung der Muskelthätigkeit auf den Stoffverbrauch des Menschen.* Kalorimetrische Arbeiten haben die Verbrennungswärmen der Nährstoffe u. der Körperbestandteile so genau kennen gelehrt, daſs man unter Voraussetzung vollständiger Verbrennung, bez. der Spaltung in Harn- und Kotbestandteile einerseits, in den verbrennenden Anteil andererseits leicht aus dem O-Verbrauche u. der CO_2-Ausscheidung die Menge der frei gewordenen Spannkräfte berechnen kann. Ob aber diese Voraussetzung auch bei der Muskelthätigkeit gilt, ist fraglich. Der chemische Prozeſs scheint hierbei im wesentlichen eine Spaltung einer komplizierten organischen Substanz zu sein, welche CO_2 liefert. Zur Regeneration dieser Substanz wäre dann neben den organischen, der Nahrung, bez. den Reservestoffen des Körpers entstammenden Atomkomplexen der eingeatmete O nötig. Man kann nicht zweifeln, daſs der chemische Prozeſs bei der Muskelthätigkeit ein viel komplizierterer ist, als bei der Verbrennung. Trotzdem kann man bei der Untersuchung der Muskelarbeit mit den bekannten Verbrennungswärmen rechnen, wenn man der Betrachtung einen Zeitraum zu Grunde legt, innerhalb dessen sich der ursprüngliche Zustand im Muskel wieder hergestellt hat. Die frei gewordene Kraft muſs dann den bekannten Prinzipien der Thermochemie zufolge genau dieselbe sein, als wenn die verbrauchten Mengen von Nährstoffen u. O sich direkt oxydativ verbunden hätten. Der günstigste Fall für die Berechnung der bei der Muskelthätigkeit umgesetzten Kraftmengen würde der sein, daſs der regenerative Prozeſs mit der Spaltung gleichen Schritt hielte, d. h. daſs das Verhältnis der O-Aufnahme zur CO_2-Ausscheidung während der Arbeit unverändert bliebe. So verhielt es sich in der That bei den Verss. am arbeitenden Pferde, welche ZUNTZ früher (**89.** I. 353) veröffentlichte.

Bei einem Teile der vorliegenden Verss., welche KATZENSTEIN ausführte, wurde ein Anwachsen des respiratorischen Quotienten konstatiert, bei einer groſsen Versuchsreihe blieb derselbe aber vollkommen konstant. Man muſs daraus schlieſsen, daſs die Steigerung des respiratorischen Quotienten nicht notwendig in der Natur der Muskelthätigkeit begründet ist, vielmehr von gewissen Nebenumständen abhängt, welche verhindern, daſs die O-Aufnahme mit der CO_2-Ausscheidung gleichen Schritt hält. Zum Teil beruht die relative Steigerung der CO_2-Ausscheidung auf der durch die Muskelarbeit herbeigeführten Änderung der Atemmechanik. Es kann aber auch die Arbeit zu lokalem O-Mangel führen, wenn nämlich ein Muskel so intensiv thätig ist, daſs er trotz der starken Erweiterung seiner Arterien dem durchströmenden Blute allen O entzieht. Bei weiterer Steigerung der Arbeit wird zwar noch mehr CO_2 produziert, aber es kann dafür kein O mehr aufgenommen werden. Der respiratorische Quotient wächst also.

Der Umstand, daſs bei der durch Gehen geleisteten Arbeit sich eine groſse Zahl von Muskeln beteiligt, u. daſs jeder dabei nur in so mäſsigem Grade angestrengt wird, erklärt die von KATZENSTEIN beobachtete Geringfügigkeit der Nachwirkung, sowie die Konstanz des respiratorischen Quotienten. Die Berechnung der frei gewordenen Spannkräfte aus dem Gaswechsel gewinnt in der nächsten Versuchsreihe an einem 55,5 kg wiegenden Manne noch dadurch an Zuverlässigkeit, daſs das Gewicht desselben absolut konstant blieb, derselbe sich also im vollkommenen Ernährungsgleichgewichte befand. Die Arbeit bestand im Gehen teils auf horizontaler Bahn, teils bergauf, teils bergab. Die Einw. der Geharbeit auf die Atemmechanik war stets sehr

deutlich. Die Atemgröfse, welche in der Ruhe 8300 ccm betrug, stieg schon in der ersten Minute des horizontalen Gehens mit einer Geschwindigkeit von etwa 75 m pro Minute auf etwa 14 000, in der zweiten auf 15—16 000 ccm und blieb auf diesem Werte, solange das Gehen andauerte. Nach dem Stillstande war die Atmung in drei, längstens in vier Min. wieder bis zum Normalwerte herabgesunken, um sich in den nächstfolgenden etwas unter demselben zu halten. Beim Bergaufsteigen war das Wachstum der Atemgröfse natürlich noch bedeutender.

Aus den Resultaten der Verss. leiten Vff. die nachfolgenden beiden Gleichungen ab, in welchen x den Sauerstoffverbrauch für die horizontale Fortbewegung, y denselben für die Hebung des Körpers pro Kilogrammmeter pro Minute u. nach Abzug der Ruhewerte, d. h. des O-Verbrauches im Ruhezustande, bedeutet. 74,48 m ist der bei fast horizontaler Fortbewegung, u. 67,42 m der bei Fortbewegung bergauf in einer Minute zurückgelegte Weg. 32,27 kgm ist die bei fast horizontalem Gange und 403,72 kgm die beim Gehen bergauf geleistete Steigarbeit (Prod. aus Hebung und Körperwicht):

$$1.\ 74{,}48\,x + 32{,}27\,y = 499{,}25$$
$$2.\ 67{,}42\,x + 403{,}72\,y = 989{,}45.$$

Hieraus berechnet sich $x = 6{,}08114$ ccm und $y = 1{,}4353$ ccm. Das heifst für die horizontale Fortbewegung des 55,5 kg schweren Mannes werden per Meter Weges 6,08114 ccm O verbraucht, für die Leistung einer Steigarbeit von 1 kgm werden 1,4353 ccm O verbraucht. Hieraus berechnen nun Vff. die mechanische Leistung des Menschen beim horizontalen Gange. Wenn für 1 kg Arbeit 1,4353 ccm O erforderlich sind, entsprechen die 0,1095 ccm O-Verbrauch für die horizontale Fortbewegung pro kg u. Meter einer mechanischen Arbeit von 0,07629 kgm, u. es entsprechen die 6,08114 ccm O, welche das ganze Individuum von 55,535 kg Gewicht braucht, einer mechanischen Leistung von 4,2369 kgm pro Meter Weg, bez. 315,56 kgm pro Minute. Diese Werte sind allerdings geringer, als die, welche Marey u. Demeny aus der Analyse des menschlichen Ganges abgeleitet haben, indessen sind die letzteren entschieden Maximalwerte, weil die Autoren für die negative Arbeit der Senkung des Schwerpunktes beim Gange dieselbe Muskelthätigkeit in Rechnung setzen, wie für die positive des Hebens, was sie mit der Erfahrung begründen, dafs Bergabsteigen ebenso ermüde, als die Bewegung bergan. Katzenstein fand indessen den O-Verbrauch beim Bergabsteigen sogar etwas geringer als bei horizontalem Gange.

Ein Vergleich der am Menschen u. am Pferde ermittelten Zahlen führt zu dem interessanten Ergebnisse, dafs die mechanische Arbeit von beiden fast genau mit demselben O-Verbrauche bestritten wird. Anders steht es mit der Horizontalbewegung, diese leistet der Vierfüfser unbedingt mit geringerer Anstrengung. Bei den Verss. der Vff. am Pferde hat sich ein erheblicher Einfluſs der Geschwindigkeit der Bewegung auf den Stoffverbrauch gezeigt. Es sind offenbar die sehr viel erheblicheren Dislokationen des Schwerpunktes bei der schnelleren Bewegung, welche diese weniger ökonomisch machen. Für den Menschen haben Marey u. Demeny gezeigt, dafs die Arbeit bei schnellerer Bewegung auch ohne Änderung der Gangart sehr erheblich wächst, u. zwar sind es hauptsächlich die gröfseren senkrechten Oscillationen des Körperschwerpunktes, welche bei rascheren Schritten die für die Wegeinheit aufzuwendende Arbeit erhöhen. Im grofsen u. ganzen wird diese Auffassung durch Katzenstein's Erfahrungen bestätigt.

Eine besondere Versuchsreihe Katzenstein's beschäftigt sich mit einer Arbeitsform, bei der die Muskulatur der oberen Extremitäten vorwiegend in Anspruch genommen wird, das ist das Raddrehen. Indem sie die gefundenen Werte in derselben Weise wie bei den Gehversuchen kombinieren, finden Vff., dafs der O-Verbrauch für 1 kgm Dreharbeit 1,957 ccm, für eine widerstandslose Umdrehung des Rades 0,1711 ccm

beträgt. Die Dreharbeit wird also sehr viel weniger ökonomisch vollführt, als die Arbeit beim Gehen. Letztere erforderte in ungünstigstem Falle 1,5038 ccm O (bei einem anderen Menschen als dem obigen mit 1,4353 ccm) pro kgm, die Dreharbeit im Durchschnitte 1,957 ccm.

Aus den Bestimmungen RUBNER's über die Verbrennungswärme der Nährstoffe bei der Zers. im tierischen Organismus ergiebt sich, daſs 1 l O folgenden Wärme-, bez. Arbeitsmengen entspricht:

1.	Bei Zers. von	Muskelsubstanz	= 4333 cal.	= 1837 kgm
2.	„	Fett	= 4622 cal.	= 1960 „
3.	„	Stärke	= 4976 cal.	= 2110 „.

Je nachdem man nun den nicht bestimmten Anteil der Eiweiſskörper an der gesamten Zers. innerhalb der zulässigen Grenzen möglichst hoch oder möglichst niedrig schätzt u. dann das Verhältnis zwischen Fett u. Kohlehydrat aus dem respiratorischen Quotienten berechnet, ergiebt sich der mechanische Wert eines ccm O im ersteren Falle zu 1,968 kgm, im letzteren zu 1,999 kgm. Da beim Gehen der O-Verbrauch pro kgm Arbeit = 1,435 ccm beträgt, so entspricht die hierbei umgesetzte Körpersubstanz einer mechanischen Arbeit $1{,}435 \times 1968 = 2824$ kgm, bez. von $1{,}435 \times 1999$ kgm. Die faktisch geleistete Arbeit beträgt im ersteren Falle 35,4%, im letzteren 34,85% der theoretisch möglichen. (DBR. 1890. 367—76. [14/2.*].) SACHSSE.

Valerio Lusini, *Über die physiologische Wirkung des Sulfaldehyds.* Vf. hat die Wirk. des α-Trithioaldehyds (BAUMANN u. FROMM, **89**. II. 969) K. 246—247°, F. 101° in ganz reinem Zustande, auf Kaninchen und Frösche mit der des Paraldehyds verglichen (Arch. p. l. sc. med. **6**. 12). Die Wirkungen beider sind analog, beide rufen einen sanften und ruhigen Schlaf hervor. Nur ist die Wirkung der Schwefelverbindung viel stärker und dauernder und viel geringere Mengen genügen, um die charakteristischen Erscheinungen hervorzurufen. 0,010 g Thioaldehyd wirken stärker als 0,025 g Paraldehyd. Die Absorption des Thioaldehyds im Organismus geht sehr langsam von statten, was mit seiner geringen Löslichkeit in Zusammenhang steht. Die Ausscheidung dauert ebenfalls längere Zeit u. findet zum gröſsten Teil durch den Urin statt, welcher einen aromatischen Geruch bekommt, der ein oder zwei Tage nach Darreichung der Gaben auftritt, in den folgenden Tagen zunimmt und anhält, bis die Ausscheidung vollständig ist. Die Erscheinungen bleiben dieselben, ob die Gaben auf natürlichem Wege oder durch Injektion eingeführt werden. (ACF. **11**. 297—303. Mai. Pharm. Lab. d. Prof. BUFALINI.) LE BLANC.

Pio Marfori, *Chemische und physiologische Untersuchungen über das Guajacol,* SEIDEL hatte 1880 (APth. **12**. 195) gezeigt, daſs Kaninchen, denen Tuberkelbacillen eingeimpft worden waren, durch Einatmen von Guajacol entweder vollständig oder doch längere Zeit hindurch vor Tuberkulose bewahrt blieben. Das Kreosot erwies sich als weniger wirksam. Die Schwierigkeit, die sich bisher der Anwendung von Guajacol entgegenstellte, bestand darin, daſs seine Reinheit sich nicht leicht u. sicher feststellen lieſs. Vf. hat auch diesem Punkte seine Aufmerksamkeit zugewendet und seine Arbeit liefert folgende Ergebnisse: Zwei genaue und zugleich äuſserst einfache Beweise für die Reinheit des Guajacols sind seine Löslichkeit in W. u. die Reaktion mit kons. H_2SO_4. Ein Teil ganz reinen Guajacols löst sich in 60 Tln. W., Verunreinigungen erhöhen die Löslichkeit; (K. des reinen 200—202°, sonst höher) und ein Tropfen reinen Guajacols giebt mit einigen Tropfen kons. H_2SO_4 eine schöne beständige, purpurrote Färbung, schon durch Spuren von Verunreinigungen wird die Erscheinung verändert. — Die allgemeine Wirkung des Guajacols besteht vorzüglich in einer Erregung und dann in einer Lähmung der Nervenzentren. Die krampfartigen Erscheinungen treten bei der Vergiftung um so weniger hervor, je höher man

auf der zoologischen Stufenleiter ansteigt. Sehr wahrscheinlich ist die Krämpfe erzeugende Wirkung des Guajacols der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in seinem Molekül zuzuschreiben; das Veratrol, $C_6H_4<^{OCH_3}_{OCH_3}$, z. B. ruft nur eine schnelle und tiefe Lähmung hervor. — In mäßigen Gaben hat das Guajacol keinen Einfluß auf den Kreislauf des Blutes, in erhöhten vermehrt es die Zahl der Pulsschläge; offenbar hängt dies mit der Lähmung des vasomotorischen Zentrums und des Herzens zusammen, wodurch dann schließlich der Tod herbeigeführt wird. Sofort nach dem Tode hat Vf. bei Hunden die Beobachtung gemacht, daß das Herz durch elektrische Reizmittel nicht erregbar ist, während die anderen Muskeln ihre Reizbarkeit lange Zeit hindurch bewahren. — Als ein hämatisches Gift ist Guajacol nicht zu betrachten, da es auf das Blut keine Wirkung ausübt. — In hohen Gaben erniedrigt es die Temperatur, was mit den allgemeinen Vergiftungserscheinungen zusammenhängt; fieberstillend kann es deswegen nicht genannt werden. Auf Bakterien wirkt es stark ein. Seine physiologische Wirkung ist der des Phenols u. Brenzcatechins sehr ähnlich; auch die Form, in welcher es aus dem Organismus ausgeschieden wird, ist analog: in Verb. mit H_2SO_4. Die giftigen Eigenschaften des Guajacols sind für höhere Organismen weniger schädlich als die des Phenols (APth. **13**. 401) und des Brenzcatechins (Brieger, Klinische Beobachtungen; A. Mosing, Inaugur.-Dissert. Dorpat 1882.) (ACF. **11**. 304—27. Mai; April. Chem.-Pharm. und Toxicol. Lab. Turin.) Le Blanc.

F. Coppola, *Über den physiologischen und therapeutischen Wert von anorganischem Eisen.* Die mit Hunden und Kaninchen angestellten Versa. ergaben, daß die Verminderung des Hämoglobingehaltes und die histologischen Änderungen des Blutes nicht von der Art der Ernährung, sondern vom Mangel an Eisen abhängen. Mit Hilfe von letzterem glückt es, nicht nur den erwähnten Übelständen vorzubeugen, sondern ihnen auch abzuhelfen. Das Eisen wird, selbst in anorganischen Verbb., in dem Tierkörper absorbiert und assimiliert. Die Vermehrung des Hämoglobins, sowie die Thatsache, daß das zugeführte Eisen mehr oder weniger je nach der Armut des Körpers an Eisen aufgenommen wird, beweisen dies. Ist Eisen genug vorhanden, so wird kein neues absorbiert; größere Gaben von Eisen wirken demnach nicht schädlich. (ARL. **8**. 362—68.) Le Blanc.

Wolcott Gibbs und **H. A. Hare**, *Wirkung konstitutionell verwandter chemischer Verbindungen auf den tierischen Organismus.* (Fortsetzung von **90**. I. 180.) *Orthotoluidin* bringt beim Frosche wie bei dem Hunde bedeutende Veränderungen des Blutes und verhältnismäßig kleine Wirkungen auf das Herz hervor. Bei beiden Tieren bewirkt es einen Zustand verringerter Reflexthätigkeit u. Energie, nach welchem beides abnimmt, bis zum Eintritte der Lähmung, Coma und Tod. Die wesentliche Wirkung der Verb. ist die verderbliche Veränderung des Bluts. Beim blutlosen Frosche lähmt das Mittel das Rückenmark. Beim Warmblüter bewirkt es einen merklichen Abfall der Körperwärme, der 2,22—2,77° beträgt. Der Tod tritt durch Aufhebung der Atmung ein, das Herz bleibt zuletzt in Diastole stehen. Den Kreislauf betreffend, vermindert das Mittel durch die Lähmung des Herzmuskels die Pulsfrequenz und übt auf den Vagus keinen Reiz aus, ebenfalls lähmt es das vasomotorische System. *Metatoluidin* verwandelt beim Hunde, wie beim Frosche das Hämoglobin des Blutes in Methämoglobin u. bewirkt eine auf Lähmung des Rückenmarkes beruhende Abnahme der Reflexthätigkeit. Es setzt die Körperwärme sehr erheblich herab, wirkt aber auf den Kreislauf nur wenig, wenn es nicht in übermäßig großen Dosen gegeben wird. Tödlich wird es namentlich durch Aufhebung der Atmung, außer wenn es massenweise in das Herz getrieben wird, wobei es gleichfalls durch Ausfall der Herzthätigkeit und der Atmung wirksam ist. *Paratoluidin.* Am Frosche und am Hunde gleicht das Ergebnis dem bei der o- und m-Verb., in Anbetracht,

dafs Reflexthätigkeit u. Energie anfänglich herabgesetzt, dann gesteigert u. schliefslich aufgehoben werden. Die Hauptwirkung ist gleichfalls die Zerstörung der Blutkörperchen und die Bildung von Methämoglobin. Es lähmt ebenfalls das Rückenmark und wirkt durch den Ausfall der Atmung tödlich, während das Herz noch einige Minuten länger schlägt. Die auffallendste Thatsache in bezug auf diese Verb. ist das zweifache Schlagen des Vorhofes auf einen Schlag des Ventrikels am Froschherzen. In grofsen Gaben mit dem Frosch- oder Säugerherzen in unmittelbare Berührung gebracht, bewirkt es Stillstand in der Diastole. Kleine Gaben 0,031 g auf das Kilogramm vergröfsern die Pulsfrequenz, die jedoch Reizung des Vagus augenblicklich wieder herabzusetzen vermag. Die bei Einspritzung in die Jugularis tödliche Dosis beträgt für o-Toluidin 0,208 g auf das Kilogramm binnen einer Stunde, für m-Toluidin 0,125 g und für p-Toluidin 0,10 g.

Die Ergebnisse der Vff. mit *Pyrocatechin*, *Resorcin* und *Hydrochinon* stimmen mit denen früherer Beobachter überein. Wo das Ergebnis nicht das nämliche ist, beruht dies darauf, dafs Beyer sich des isolierten Herzens von Frosch und Dosenschildkröte bediente. Brieger hat ebenso wie die Vff. das Pyrocatechin, die o-Verb., für die giftigste der Gruppe erkannt, während Hydrochinon beinahe, aber nicht ganz ebenso stark wirken sollte, u. die m-Verb., das Resorcin, als die schwächste erschien. Als tödliche Dosis des Pyrocatechins fanden Vff. etwa 0,04 oder 0,05 g auf das Kilogramm, beim Hydrochinon fanden Vff. dieselbe zu etwa 0,08 bis 0,1 g, während Resorcin erst tödlich wirkte, wenn die Gabe auf 0,7 bis 1,0 g auf das Kilogramm stieg.

Phloroglucin und *Pyrogallol* hemmen beide den Puls durch Vagusreiz und verändern das Aussehen des Blutes. Beide töten durch direkte oder indirekte Aufhebung der Atmung. Pyrogallol ist bei weitem giftiger, da 0,05 g auf das Kilogramm fast 1 g Phloroglucin gleichkommen. Bei Einspritzung in die Jugularis wird der Tod schon durch 0,08 bis 0,1 g Pyrogallol auf das Kilogramm herbeigeführt, bei Phloroglucin bedarf es 1,0 bis 1,2 g. (DBR. 1890. 344—59.) Sachsse.

Medizinische Chemie.

H. P. Campbell, *Vergiftungen durch Bakterien enthaltende Arzneien.* Vf. beschreibt einen Vergiftungsfall bei einem Manne, welcher eine aus Chinin u. reinem Kornbranntweine (Whisky) dargest. Mixtur einen Monat nach deren Bereitung genommen hatte. Pro ccm zählte Vf. darin 150000 Bakterien. Chinin wie A. werden bekanntlich beide als Antiseptika betrachtet; Calvert wies jedoch für das Chinin nach, dafs nur eine beschränkte Zahl von Keimarten dadurch getötet werden und Le Bon zeigte, dafs, wenn A. auch im allgemeinen ein starkes Präservativ ist, gleichwohl bei Ggw. desselben hie u. da sich Keime zu entwickeln beginnen, nachher aber im Wachstume gehemmt oder getötet werden. Als Infektionsursache in den Apotheken bezeichnet Vf. die unreinen Flaschen. Die Seitenwände der Mixturenflaschen, welche mit einer Schicht organischer Stoffe überzogen sind, bieten ein sehr geeignetes Medium für die Fortpflanzung der Bakterien dar. Zu jeder Arznei fordert Vf. daher ein neues Glas, Ausspülen u. Reinigen genügt nicht. Auch für allseitige Anwendung sterilisierten W. tritt Vf. ein u. verwirft die zweifelhafte Desinfektion mittels Salicylsäure, Borax etc. (AmPh. Schw. W. **28**. 139—42.) Hefelmann.

C. Raimondi, *Über die biologische und toxische Wirkung der Alkaloide verschiedener Lupinusarten.* Vorläufige Mitteilung. — 1887 hatte Vf. eine Denkschrift: „Über den wirksamen Stoff im Samen von Lupinus albus L. und über die biologische und toxische Wirkung des krystallisierten salzsauren Lupinins (von Raimondi dargestellt)", auf dem medizinischen Kongrefs in Pavia verlesen (Atti d. XIII. Congr. med. in Pavia). Jetzt hat er eine neue Reihe von Verss. angestellt, um die Wirkung

des von ihm in Menge aus dem Samen von L. albus gewonnenen flüssigen Lupinins und des krystallierten salzsauren Lupinins zu vergleichen mit der, welche das von BAUMERT aus Lupinus luteus erhaltene reine und krystallisierte *Lupinin*, ferner die beiden von RITTHAUSEN aus Lupinus luteus gewonnenen schwefelsauren Alkaloide *Lupinin* und *Lupinidin*, und endlich das *Lupanin*, ein neues Alkaloid, das MAX HAGEN aus Lupinus angustifolius dargestellt hat, ausüben.

Die verschiedenen Präparate wirken mehr oder weniger giftig auf den tierischen Organismus ein. Das Lupanin von MAX HAGEN bringt auf die motorischen Nerven eine ähnliche Wirkung hervor wie das Strychnin in Maximaldosen. (ACF. **11**. 109 bis 111. Febr. [24/1.] Siena. Univ.-Lab.) LE BLANC.

E. Merck, *Zwei neue Antiseptica für chirurgische Zwecke. Sulfaminol.* Dasselbe ist Thiooxydiphenylamin und entsteht durch geeignete Einw. von Schwefel auf m-Oxydiphenylaminsalze. Das Prod. ist hellgelb, geruch- und farblos, in W. unl., ll. in in Alkalien, wl. in Alkalicarbonaten, F. 155°. In Berührung mit den Körpersäften zerfällt es in seine Komponenten: S u. Phenol. Nach KOBERT ertragen Hunde 0,9 g Sulfaminol pro kg Körpergewicht noch sehr gut, u. ist dasselbe auch für Menschen unschädlich.

Hydrargyrum-Zincum cyanatum (LISTER **90**. I. 94). Dasselbe ist in W. unl. u. greift die Haut nicht an, ist im chem. Sinne kein Doppelsalz, sondern Zinkcyanid, welches eine gewisse Menge Quecksilbercyanid mechanisch gebunden und in wasserunl. Zustande enthält. Die antiseptischen Wirkk. sind vom Gehalt an Cyanquecksilber abhängig. Das Präparat wird nach der Methode DUNSTAN (**91**. I. 578) dargestellt u. enthält 36% $HgCy_2$. Es wird bei seiner Verwendung zusammen mit Sublimat (1:4000) kombiniert und in die Verbände imprägniert. (Prospekt. Darmstadt. April.) PROSKAUER.

E. Merck, *Pyoktanin, ein neues Antisepticum.* STILLING hat gefunden, daſs gewisse Anilinfarbstoffe am lebenden Organismus eine bakterientötende Wirk. auszuüben im Stande sind. Nur wenige Körper dieser Klasse aber erweisen sich zur rationellen Verwendung in der medizinischen Praxis als wirklich brauchbar, diese jedoch besitzen dann vorzügliche antiseptische Eigenschaften, welche sich besonders wohlthätig auf eiternden Wundflächen bemerkbar machen. STILLING hat ihnen daher den Namen Pyoktanin (*πῦον* Eiter und *κτείνω* töten) gegeben. (STILLING, Anilinfarbstoffe als Antiseptica und ihre Anwendung in der Praxis. Straſsburg 1890.) MERCK bringt vorerst zwei Pyoktanine, ein blaues (Pyokt. caeruleum) und ein gelbes (Pyokt. aureum) in den Handel, von denen das erstere für chirurgische, das letztere für augenärztliche Zwecke bestimmt ist. (Prospekt der Firma MERCK in Darmstadt. April 1890.)

Braunschweig, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Pyoktanins.* Die Arbeit enthält klinische Erfahrungen über die Anilinfarbstoffe als Therapeutica in der Augenheilkunde. (FM. **8**. 405—16. 1/6. Halle a. S.) PROSKAUER.

Kobert, *Was muſs der moderne Pharmakotherapeut vom Keratin wissen?* Keratin, Hornstoff, ist ein Sammelname für eine Reihe von Substanzen, welche man aus spez. Epidermoidalgebilden, wie Haaren, Nägeln, echten Hörnern, Oberhautzellen erhält, nachdem man alles in Ä., A., W. und verd. Säuren Lösliche weggeschafft hat. Chemisch identisch sind diese aus denselben Elementen wie die Eiweiſsstoffe bestehenden Keratine unter einander nicht, aber sie besitzen sämtlichst folgende Eigenschaften: 1. Obwohl im trockenen Zustande entschieden hygroskopisch, l. sie sich im W. beim Kochen nicht, ja quellen auch nicht bedeutend. 2. Kochen unter Druck bei 150° zersetzt sie unter Abspaltung ihres Schwefels als H_2S. 3. Starke Essigsäure bringt die Keratine schon in der Kälte stark zur Quellung, l. sie in der Hitze völlig, und zwar scheinbar ohne Zers., während verd. H_2SO_4 sie in der Hitze in Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc. zerlegt. 4. Starke Alkalien, z. B. NH_3, wirken

ähnlich wie Essigsäure, d. h. vollbringen schon in der Kälte starke Quellung, beim vorsichtigen Erhitzen völlige Lsg. Beim Kochen freilich tritt Zersetzung ein, indem sich Schwefelalkalien bilden. 5. In Kontakt mit Magensaft bleiben sie unverändert, während Pankreassaft dünne Hornlamellen leicht löst. 6. In der Natur entstehen die Horngebilde durch Reduktionsvorgänge aus den Eiweifssubstanzen, woher man die O-entziehenden, d. h. reduzierenden Mittel als Keretoplastica, d. h. Hornhautbildner, therapeutisch verwenden kann. — Vf. bespricht die Anwendung der Hornpräparate in der Arzneiverordnungslehre. Für Hornpillen u. Hornkapseln kann man folgende Klassen von Substanzen empfehlen: 1. solche, welche die Magenschleimhaut reizen u. zu Erbrechen Veranlassung geben, wie Digitalis- u. Scillapräparate, Salicylsäure, Jodeisen etc.; 2. Substanzen, welche die Magensäure neutralisieren oder die Fermente teils niederschlagen, teils unwirksam machen und dadurch die Magenverdauung erschweren würden, wie Bleizucker, Gerbsäuren, Höllenstein, $HgCl_2$, starke Alkalien etc.; 3. Substanzen, welche die Darmschleimhaut lokal beeinflussen sollen, aber nicht die des Magens, wie Campecheholzextrakt, Tannin, Aluminiumsalze; 4. Substanzen, welche die Darmparasiten beeinflussen sollen, und deren teilweise Resorption im Magen die Wirkung auf die Würmer sehr abschwächen und störende Allgemeinerscheinungen veranlassen würde, wie Pelletierin, Farnkrautextrakt etc. (FM. **8**. 400—1, 441—43. Dorpat.) PROSKAUER.

V. Gerlach, *Lysol, ein neues Desinfektionsmittel.* Bringt man in geschlossenem Gefäfse entsprechende Mengen eines Alkali mit irgend einem Fette, Fettsäure, Harz oder Harzsäure und Teerölen zusammen und kocht einige Stunden am Rückflufskühler mit oder ohne Alkoholzusatz, so entsteht eine M., die nach dem Abkühlen die Fähigkeit hat, sich im W. in jedem beliebigen Verhältnisse vollkommen klar zu lösen. Dabei kann man beliebige Mengen der höheren Phenole in das Präparat bringen. Auch die Konsistenz kann man von der einer Fl. bis zu der einer Schmierseife variieren. Die bakterientötende Wirksamkeit dieses, Lysol benannten Körpers soll bedeutend gröfser sein, als jene der Carbolsäure, des Creolins und der Carbolschwefelsäure. Bei diesen hervorragenden antiseptischen Eigenschaften ist das Lysol nur sehr wenig giftig. In der Wundbehandlung wird es mit Erfolg angewendet. Es reizt die Wunden nicht, in 1—2%ig. Lsg. erzeugt es auf Schleimhäuten ein leichtes Brennen, das bald vergeht. Eine 0,3%ig. Lsg. genügt, um alle bei der Wundbehandlung in Frage kommenden Mikroorganismen in 20—30 Sekunden zu töten. In 3%ig. Lsg. hat es die Eigenschaft einer Seife; es schäumt und läfst sich daher mit Vorteil zur Desinfektion der Hände benutzen. Es bleibt abzuwarten, ob diese Mitteilungen von anderer Seite eine Bestätigung erfahren. (Ges. d. Ärzte i. Wien; PP. **23**. 426—27.) ARENDT.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Stehlik, *Zentrifugenfilter zur Wasserreinigung.* Vf. hat eine Zentrifuge konstruiert, durch welche Abwasser erst mit Luft gemischt und dann durch ein Filter seiner suspendierten Bestandteile beraubt wird. Unfiltriertes trübes W., welches vor dem Passieren der Zentrifuge 2,355 Tle. organ. Stoffe enthielt, soll nach dem Durchgange nur noch 0,919 Tle. davon enthalten haben u. krystallhell gewesen sein. Verss. mit Thon, Calciumcarbonat, Kieselguhr, Ziegelmehl, Holzhohle, Koks u. Sand ergaben, dafs diese Stoffe, fein suspendiert im W. verteilt, die in denselben enthaltenen Bakterien mit zu Boden reifsen. Die Wirk. ist um so gröfser, je langsamer, bis zu einer gewissen Grenze, das Niedersinken erfolgt u. je mehr Material eingeführt wurde. Werden Stoffe angewandt, welche — wie Magnesia, Asche, Kalk u. rohes Aluminiumsulfat — neben der mechanischen noch eine chem. Wirk. ausüben, so ist die Gesamt-

wirk. der Sinkstoffe eine noch viel gröfsere. (Der Kalk ist bekanntlich von stark desinfizierender Wirk.; vergl. Liborius **87.** 360; Kitasato **88.** 412; Pfuhl **90.** I. 411. Der Ref.) Bei Reinigung von Abwässern verdienen daher letztere den Vorzug. (Wochenschr. d. österr. Ingen.-Ver.; Gas **32.** 877; VNa **4.** 522.) Proskauer.

Grancher u. **Richard**, *Über den Einfluſs des Bodens auf die Krankheitserreger.* Eine Kommission für öffentliche Gesundheitspflege in Paris hat die Frage aufgestellt, ob die Rieselfelder mit Kanalw. in Gennevillier so konstruiert sind, daſs sie für die Gesundheit gefährlich werden können. Es fragt sich ferner, ob das W., welches wir als Trinkw. bekommen u. das zum Teil mit Abfällen verunreinigt wird, nicht Gefahr bringen kann. Ehe alle diese Fragen beantwortet werden können, bemerken die Vff., daſs es der Wissenschaft noch nicht gelungen ist, dieselben in ausführlicher Weise zu lösen. Vff. stellten die über das Fortkommen pathogener Mikroorganismen im Boden angestellten Unterss. von Flügge, Tryde u. Salomonsen, Koch u. Gaffky, Leverau, Cornet u. a. m. zusammen u. folgern, daſs viele Krankheitserreger auf der Bodenoberfläche zu gedeihen vermögen u. daselbst eine Infektionsquelle bilden. Meistenteils finden die Mikroorganismen im Boden ihren Tod, u. zwar 1. durch Austrocknen, wie dies Koch u. Duclaux gezeigt haben. Dasselbe wirkt meistens auf die Mikrokokken. Oberflächliche Bodenschichten sind für Anaërobien, tiefere für die Aërobien nicht günstig. 2. Konkurrenz der Saprophyten, welche ihnen die Nährstoffe entziehen. Meistenteils können die pathogenen Bakterien dieser Konkurrenz nicht widerstehen, wie das Pasteur u. Koch für den Anthraxbacillus gezeigt hatten; nur der Tetanusbacillus scheint eine Ausnahme zu machen. 3. Einfluſs des Lichtes, wie das zuerst Downs u. Blunt 1877 gezeigt hatten, ist fast ohne Ausnahme für alle pathogenen Mikroorganismen schädlich. Duclaux, Tyndall, Arloing, Nocard, Straus, Roux u. Gaillard haben dafür viele Beweise erbracht. so daſs wir das Licht als wichtige Desinfektionsquelle ansehen müssen. 4. Durch Aufrühren der Bodenoberfläche, wodurch die Wirk. des Lichtes, des Austrocknens u. des Sauerstoffes auf pathogene Mikroorganismen erhöht wird. In einer Tiefe von 0,25—0,75 m vermehren sich die Bakterien sehr lebhaft; tiefer kommen dieselben nur spärlich vor. Wenn aber die tieferen Bodenschichten auf die Oberfläche gelangen, können die pathogenen Bakterien wachsen u. Krankheiten verursachen. (CBk. **7.** 578—80. [Aug.* 89.] Internat. Kongr. für Hygiene.) Proskauer.

Richard, *Wie und auf welchen Wegen infizieren die aus dem Boden stammenden Mikroorganismen den Körper.* Vf. nimmt an, 1. daſs der Mensch u. die Tiere dieselben überall hin verschleppen; 2. daſs die Insekten, Regenwürmer u. Mollusken die Sporen von den tieferen Schichten auf die Oberfläche bringen; 3. daſs die pathogenen Mikroorganismen an zur Nahrung dienenden Pflanzen haften; 4. daſs die Winde verschiedene Mikroorganismen von der Oberfläche des Bodens abreiſsen; 5. daſs das W. dieselben abwäscht u. in das Trinkw. führt. (CBk. **7.** 619. [Aug.* 89.] Paris. Internat. Kongr. f. Hygiene.) Proskauer.

Konrad Wilhelm Jurisch, *Die Verunreinigung der Gewässer. Eine Denkschrift im Auftrage der Fluſskommission des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.* Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands hat 1886 eine Kommission zur Erörterung der Frage der Fluſsverunreinigung gewählt; es sollte eine möglichst eingehende, klare u sachliche Darst. aller die Beseitigung der Fabrikabwässer betreffenden Verhältnisse gewonnen und insbesondere die Stellung ermittelt werden, welche in dieser Hinsicht den Fluſsläufen zuzuweisen sei. Vf. hat das durch Rundfragen u. Berichte gesammelte Material bearbeitet u. hauptsächlich die technische Seite der Frage beleuchtet. Der I. Teil umfaſst eine Beschreibung der verschiedenen Abwässer: Auswurfsstoffe u. Reinigungsw. in Stadt u. Land, Abwässer der häuslichen Gewerbe u.

mechanischen Industrien, der Montanindustrien u. schliefslich der landwirtschaftl. u. chemischen Industrien. Der II. Teil handelt von der Schädlichkeit der Abwässer, wie sie aus den Betrieben hervorgehen, dazu gehören die Abwässer mit stickstoffhaltigen organ. Verunreinigungen, mit suspendiert gehaltenen festen Körpern, u. endlich mit vorwiegend mineralischen Substanzen. Bei der Vielgestaltigkeit der schädlichen Wirkk. der in den verschiedenartigen Abwässern enthaltenen Substanzen auf Menschen, Tiere u. Pflanzen entweder direkt auf die Individuen oder mittelbar durch Veränderung der Bodenoberfläche oder Flufsbette, oder durch Beschränkung der Brauchbarkeit des dadurch verunreinigten W. für viele Zwecke, haben die Gesetzgebungen der verschiedenen Länder sich bemüht, gewisse Kategorien zu schaffen, welche sich den nach den örtlichen Verhältnissen verschiedenen Arten, wie diese schädlichen Wirkk. sich geltend machen, anpassen sollen. Die Kategorien in den verschiedenen Ländern decken einander nicht, ja, wo aufeinander folgende Gesetzgebungen desselben Landes vorliegen, läfst sich eine Entwickelung der Anschauungen, nach denen dieselben aufgestellt wurden, erkennen. Die von der englischen Gesetzgebung gestellten Anforderungen beziehen sich auf so kleine Flüsse, dafs deren gesamtes W. — den Bedürfnissen der Industrie entsprechend — mehr oder weniger in „Abgangswasser" umgewandelt wird, u. sind deshalb so überaus streng, dafs sie unmittelbar zur gewohnheitsmäfsigen Verletzung des Gesetzes auffordern (z. B. Vorschriften über den Arsengehalt der Abwässer). Nach Ansicht des Vf. müfsten viele Zweige der englischen Industrie zu Grunde gehen, wenn manche Vorschriften des englischen Flufsgesetzes auch nur annähernd erfüllt würden. Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands kam daher am 24/2. 89. zu folgendem Schlusse: „Eine Feststellung von Grenzwerten des Gehaltes an schädlichen Bestandteilen der Abwässer beim Eintritte in Flufsläufe ist nicht durchführbar, weil solche Grenzwerte jeweilig den besonderen Verhältnissen des einzelnen Falles anzupassen sind. Die Industrie anerkennt im übrigen grundsätzlich ihre Verpflichtung, nach Mafsgabe der durch Wissenschaft u. Praxis gegebenen Mittel, Belästigungen durch Abwässer nach Möglichkeit zu vermeiden oder zu mindern. Gleichzeitig aber ist eine Abwägung der Interessen geboten, um bei entgegenstehenden und nicht zu versöhnenden Interessen das gröfsere wirtschaftliche Interesse zu schützen".

Der III. Teil beschäftigt sich mit der Reinigung der vorhergenannten Arten von Abwässern, der IV. Teil mit der Beschaffenheit der deutschen Flüsse; hier ist eine reichhaltige Litteratur über dieselben u. ihre Verunreinigung zusammengestellt. Der V. Teil befafst sich mit dem Einflusse, den verunreinigtes Flufsw. bei seiner Verwendung zur häuslichen Wirtschaft, zu industriellen Zwecken u. zur Landwirtschaft ausübt. Hierauf wird im VI. u. VII. Teile der Einfluſs der Flufsverunreinigung auf die Fischerei, resp. die Bedeutung der Fischerei beleuchtet; der VIII. Teil handelt von der Beurteilung von Abwasserfragen; der IX. Teil von der Behandlung derselben u. der X. Teil vom Einflusse der Fabrikabwässer auf die Gesundheit der Bevölkerung in industriellen Gegenden. Der XI. Teil enthält ein Schlufswort, welches das Resultat der ganzen Unters. der Denkschrift zusammenfafst u. aufser den von dem Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie gefafsten, oben bereits mitgeteilten Beschlüssen auch noch folgende Sätze enthält. Eine generelle Behandlung der Abwässerfrage mufs als eine Unmöglichkeit bezeichnet werden. Natur u. Menge der Abwässer, Wassermenge des Flusses, Strömung, örtliche Lage der Fabrik, Bodenverhältnisse, bisherige Verwendung der Flufswässer u. a. m. werden in jedem einzelnen Falle zu erwägen sein u. für den einzelnen Fall die Entscheidung geben müssen. Die Ableitung der Fabrikabwässer in die Flüsse ist notwendig u. berechtigt. Die Flüsse sind als die natürlichen Ableiter der Abwässer anzusehen u. zu benutzen, wobei in jedem einzelnen Falle die Bedingungen zu prüfen u. festzustellen sind. Ins-

besondere zu berücksichtigen ist der Einfluſs der Wassermenge der Flüsse u. Bäche auf die Unschädlichmachung der Abwässer 1. durch Verdünnung, 2. durch chemische Einw., 3. durch vegetabilische u. animalische Lebensprozesse. Die Entstehung epidemischer Krankheiten durch Fabrikabwässer ist bisher nicht nachgewiesen. Zur Herbeiführung einer einheitlichen u. gleichmäſsigen Behandlung von bezüglichen Streitfragen erscheint die Schaffung einer gewerblich technischen Reichsbehörde geboten. (Berlin 1890. R. GÄRTNER's Verlagsbuchh. 1—117.) PROSKAUER.

Gaffky u. Paak, *Ein Beitrag zur Frage der sogenannten Wurst und Fleischvergiftungen.* Die Vff. beschreiben eine Massenerkrankung infolge des Genusses von Roſsfleischwaren, welche im Kreise Löwenberg i. Schl. vorgekommen war. In einer Probe der fraglichen Wurst konnten Mikroorganismen nachgewiesen werden, welche, mit dem Futter genossen, bei einer groſsen Zahl von Versuchstieren schwere, meist tödliche Erkrankungen verursachten; es liegt daher auch die Annahme nahe, daſs die bei den Menschen beobachteten Krankheitsfälle ebenfalls auf die Wirk. derselben Bakterien zurückzuführen sind. Gegen die Annahme würde kaum etwas einzuwenden sein, wenn die fraglichen Mikroorganismen auch in der Pferdeleber u. dem Pferdefleisch, sowie in den Ausleerungen der Kranken und in der Leiche des einen Verstorbenen gefunden wären. Bezgl. Unterss. sind nicht ausgeführt worden; da aber das Fleisch u. die Wurst dieselbe Wirk. ausgeübt haben, wie die Leber, so liegt die Vermutung nahe, daſs es sich um ein krankes, u. zwar mit den gefundenen Mikroorganismen infiziertes Pferd gehandelt hat. Bei den Versuchstieren, welche der Fütterung mit Reinkulturen der Bacillen erlegen sind, hat es sich offenbar um Infektionen gehandelt; die experimentellen Unterss. haben für die Annahme der Erzeugung giftiger Stoffwechselprodukte durch die Bacillen auſserhalb des tierischen Körpers keinerlei Anhaltspunkte gegeben. Auf der anderen Seite scheint es, als könnten die bei den Menschen beobachteten Erkrankungen kaum als Infektionen aufgefaſst, als müſsten sie vielmehr als Intoxikationen gedeutet werden; hierbei fällt die Kürze des zwischen dem Genusse u. dem Auftreten der ersten Krankheitssymptome verflossenen Zeitraumes ins Gewicht. Die Fleischwaren hatten sich auſserdem in ziemlich weit vorgeschrittener Zers. befunden, daher ist es denkbar, daſs auf diesen Umstand die ersten Symptome des Unwohlseins zurückzuführen sind, während die anschlieſsliche, mehr oder weniger schwere Erkrankung durch die Vermehrung der in Rede stehenden Bacillen im Körper verursacht worden ist. Was die Art der Wirk. der letzteren betrifft, so ist es allerdings nicht gelungen, giftige Stoffe in den Reinkulturen aufzufinden; man kann sich indessen wohl vorstellen, daſs diese Stoffe nur unter besonderen, z. B. nur im lebenden Körper gegebenen Bedingungen sich bilden, daſs sie leicht zersetzlicher Natur sind etc. Bei den zahlreichen Versuchstieren u. besonders auch bei den Affen hat die auf den Darm beschränkte Vermehrung der Bacillen genügt, um schwere Erkrankung u. den Tod herbeizuführen; dennoch aber muſs man zur Erklärung dieser Wirk. nach dem heutigen Stande unseres Wissens in letzter Linie die Stoffwechselprodd. der Organismen in Betracht ziehen, mag es uns zunächst auch nicht gelingen, das schädliche chem. Agens zu isolieren. Die genossenen Fleischwaren waren ungenügend gekocht, u. berechtigt die ziemlich erhebliche Widerstandsfähigkeit der fraglichen Bacillen gegen Wärme — einstündiges Erwärmen auf 58° tötete sie nicht — sowie das langsame Eindringen der Hitze in die in Betracht kommenden Objekte zu dem Schlusse, daſs die Bacillen in den „gekochten" Fleischwaren, insbesondere auch in den verhältnismäſsig dicken Würsten, ihre Entwickelungsfähigkeit bewahrt haben. — Der von GÄRTNER, bei Fleisch von einer Kuh, welches zu Massenerkrankungen geführt hatte, aufgefundene Bacillus enteritidis (**89.** I. 32) ist nicht identisch mit den von den Vff. beschriebenen; beide verhalten sich verschieden in ihrem Wachstume in Gelatine-Plattenkulturen, gegen Farbstoffe u. auch in der Erzeugung der Krankheitssymptome.

Die Unterss. haben schliefslich noch die Bedeutung, dafs man wiederum einen Bacillus kennen gelernt hat, welcher, ohne widerstandsfähige Dauerformen zu bilden, u. ohne dafs die Versuchstiere irgend welchen vorbereitenden Einflüssen unterzogen worden sind, offenbar zu jeder Zeit den Magen zu passieren u. lediglich durch seine Vermehrung im Darme tödliche Erkrankungen zu verursachen im stande ist. Die Organismen reihen sich in dieser Beziehung den von RIBBERT (DMW. 1887. 141) beschriebenen Bacillen der Kaninchen-Darmdiphtherie an, mit welchen sie offenbar auch in ihren sonstigen Eigenschaften manche Ähnlichkeit haben. (AGes. **6**. 159—96. Juni.) PROSKAUER.

Schiller, *Zum Verhalten der Erreger der Cholera u. des Unterleibstyphus in dem Inhalte der Abtrittsgruben u. Abwässer.* Die Frage der Haltbarkeit der Cholera- u. Typhusbakterien in Abtrittsgruben ist trotz zahlreicher Unterss. noch nicht endgültig entschieden. Verss., welche Vf. anstellte, ergaben als längste Lebensdauer der Cholerabacillen in Gemischen von Kot u. Urin 14 Tage, in Kanaljauche 13 Tage. — In Gemischen von Kot mit Urin hielt sich Typhus ziemlich lange — je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen sogar bis zum Ende der vierten Woche. Gewöhnlich erstreckte sich ihr Fortkommen auf 7—14 Tage. Dagegen war in der Kanaljauche ein schnelleres Verschwinden der Bacillen des Typhus zu konstatieren; schon nach 6 Tagen waren dieselben nicht mehr nachzuweisen. Von wesentlichem Einflusse war die Temperatur; niedere Temperaturen begünstigten entschieden die Erhaltung der Bacillen. In eingetrockneten Jauchen, bez. Kotmassen war die Lebensdauer der eingebrachten Typhusbacillen nur eine kurze. (AGes. **6**. 197—200. Juni.) PROSK.

W. R. Stone, *Kohlehydrate der Süfskartoffel (Batatas edulis).* Dieselbe ersetzt in dem Süden der Vereinigten Staaten die gewöhnliche Kartoffel fast vollständig, der in ihr enthaltene Zucker wirkte nicht reduzierend u. erwies sich bei der Darstellung als Rohrzucker, neben welchem höchstens sehr geringe Mengen anderer invertierbarer u. in A. l. Kohlehydrate vorhanden sein konnten. Neben dem Rohrzucker enthält die Süfskartoffel sehr viel Stärke. Die Menge des Rohrzuckers (nach Extraktion mit A. durch Polarisation bestimmt), betrug $1^1/_2$—2%. (B. **23**. 1406—8. 9/6.) SACHSSE.

Pellegrino Spallanzani, *Ein neuer Beitrag zum Studium der flüchtigen Fettsäuren in der Butter.* Diese Arbeit ist die Fortsetzung einer früheren (Staz. **16**. 277). Die mittlere Zus. des Fettes der Butter ist folgende:

Butyrin	5,080
Capronin	1,020
Caprylin u. Caprinin	0,307
Glyceride fester Fettsäuren . .	93,593

Die Unterss. sind sämtlich mit Butter aus der Provinz Reggio ausgeführt. Die beste Butter bekommt man bei gleicher Behandlung der Milch und besonders bei gleicher Art der Butterbereitung sowohl auf den Hochplateaus wie auch in der Tiefebene in der ersten Laktationsperiode. Die Qualität kann noch mehr verbessert werden, wenn man die milchgebenden Tiere aus den frühreifen Rassen, z. B. der Schweizer, auswählt. Ein Titer unter 20 nach der Methode von WOLLNY (Titration von 5 g Butterfett mit Zehntelnormalsodalösung) zeigt an, dafs die Butter entweder mit fremden Fetten versetzt oder alt ist, der Geschmack sagt das nähere aus. Der Titer der Butter liegt im Winter zwischen 20 u. 25, im Sommer stets über 25; im Frühling ist die Butter besonders gut, der Titer ist 28—30. — Feinheit und Haltbarkeit sind Eigenschaften, die nur bis zu einem gewissen Punkte Hand in Hand gehen können; die grofse Menge von flüchtigen Säuren, wovon erstere abhängt, vermindert letztere. (Staz. **4**. 417—33. April. [3/4.].) LE BLANC.

M. Schrodt, *Australische Butter.* Dieselbe enthielt:

13,424% Wasser	0,772% Milchzucker etc.
80,973% Fett	4,329% Asche u. Kochsalz.
0,502% Proteïnstoffe	

Nach der WOLLNY'schen Methode untersucht, wurde für die flüchtigen Fettsäuren 28,91 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali verbraucht. (Jahresber. Milchw. Vers.-Stat. u. Lehranst. Kiel. 1888/89. 9.) PROSKAUER.

Charles E. Cassal, *Fälschungen in England.* 32 Proben Milch wurden wegen zu geringen Fettgehaltes beanstandet, von 48 Proben Butter waren 3 verfälscht u. enthielten 93%, 90% u. 40% fremde Fette. Von 31 Proben Weinessig fand Vf. in einer Probe 5% zu viel W. Von schwarzem Pfeffer waren von 22 Proben 8 gefälscht u. lieferten 7,5—18,25% Asche, von weifsem Pfeffer waren von 9 Proben 4 als mit Stärke u. Sand vermischt zu beanstanden. In 2 von 13 Theeproben wurden extrahierte Blätter, in 1 Kakaoprobe 25% Mehl u. 20% Rohrzucker aufgefunden. 3 von 6 Proben spirituöser Getränke waren mit W. gestreckt. Eine Probe Cremor tartari enthielt 9,46% Calciumtartrat, „Effervescent Citrate of Magnesia" erwies sich als ein Geheimmittel u. Gemisch verschiedener Stoffe. Von 22 Proben Schweineschmalz waren 4 verfälscht; 2 enthielten 20% Baumwollsamenöl, aufserdem Rindstalg u. $1^1/_2$% W., die dritte enthielt 30% Rindstalg u. die vierte 1,5% membranöse u. leimgebende Substanzen. (RFa. **3**. 183—85. Kensington. London.) HEFELMANN.

J. Wauters, *Fälschungen in Belgien.* 7 von 19 Proben Butter enthielten 20—90% Margarine, eingemachte Gurken wenig Cu, Branntwein sehr viel W. Von 5 Proben Olivenöl war 1 mit Baumwollsamenöl verfälscht, von 17 Proben Milch 5 mit 15 u. 20% W. In 2 von 8 Proben Pfeffer wies Vf. Schwarzkümmel oder Olivenkernpulver nach, 2 Fruchtsirupe erwiesen sich als Kunstprodukte aus Glukosesirup mit Citronen- oder Weinsäure dargest. u. mit Orseillerot, bezw. Kochenille, gefärbt. In einem Weinessig fand Vf. Zn. GENOTTE fand in einer Probe Pfefferpulver erhebliche Mengen Graphit u. Kartoffelstärke; letztere schien zur Reduktion der durch Graphit erhöhten D. u. zur Verdeckung der Farbe des Graphits zugesetzt worden zu sein. (RFa. **3**. 185—87. Bruxelles-Ixelles.) HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten N.-A.* Von 564 unters. Proben waren verfälscht: Milch 131 Proben, Butter 12, Gewürze 16, Weinstein 2, Platanensirup 7, Platanenzucker 7, Melasse 15 (beide hauptsächlich mit Stärkezucker), Weinessig 4, Kaffee, Droguen 3. (RFa. **3**. 187. Boston.) HEFELMANN.

G. E. Colby, *Prüfung und Analyse von 2 Proben verfälschter Gelatine.* Die 1. Probe enthielt viel Borsäure u. NaCl u. ergab bei der Analyse: 7,16% Leim, 89,79% W. u. 3,05% Asche; die 2. Probe, ebenfalls deutlich sauer wie die erste, ergab: 89,71% W., 6,26% Leim, 0,65% organ. Verunreinigungen, 0,02% K_2SO_4, 0,14% Na_2PO_4, 1,71% NaCl, 0,99% Borsäure. (RFa. **3**. 188. Californ. Univ.) HEFELM.

A. Léfaki u. **P. Apéry**, *Fälschungen in der Türkei.* Die Vff. deckten zwei wenig gebräuchliche Safranfälschungen auf. 1 Probe bestand lediglich aus mit Eosin gefärbten Fuminellablüten, deren wss. Auszug nach 2—3 Tagen Schimmelbildung zeigte; die andere bestand aus den ährenförmigen Narben von Maispistillen, welche mit einer fettigen Substanz getränkt und mit einer Rosanilinsulfosäure angefärbt waren. G. APOLLONATOS endlich beobachtete eine dritte Nachahmung des Safrans, welche sich aus künstlich gefärbten Maisnarben u. 50% $CaCO_3$ zus. (RFa. **3**. 190.) HEFELM.

La Biche, *Über die Färbung des Äpfelweines und der Butter.* Äpfelwein wird künstlich am häufigsten mit Karamel, Mohn, Kochenille, Orleans, Krapp, Curcuma, Katechu, Möhren, Rüben, gewissen Farbhölzern u. deren Extrakten etc. gefärbt. Zum Nachweise der künstlichen Färbung im allgemeinen verfährt Vf. wie folgt: 1. Man säuert den Äpfelwein mit Gerbsäure an u. fügt Gelatinelsg. hinzu. Ist der Äpfelwein

rein, so entsteht ein bei alten Weinen zwischen blafsbraun u. rötlichbraun variierender Nd., bei jungen bernsteinfarbenen Weinen hat der Nd. diese Farbe, bei nicht bernsteingelben Weinen ist der Nd. weifsgrau; die überstehende Fl. ist stets farblos. 2. Bleiessig erzeugt einen weifslichen Nd.; die Fl. ist farblos. Bei künstlich gefärbten Äpfelweinen ist die Fl. über dem Nd. stets mehr oder weniger gefärbt. Ein echter Äpfelwein soll in minimo 5,5 Vol.-% A. u. 1,8 Gew.-% Extrakt bei 100° enthalten. Vf. will durch qualitative Rkk. auch noch die einzelnen künstlichen Farbstoffe erkennen (?).

Butter wird am häufigsten mit Butterblumen-, Möhrensaft, Safran, Curcuma, Orleans, Gelbholzextrakt gefärbt. Unter einer Anzahl Namen werden die genannten Färbemittel in den Handel gebracht: Carottine, Sans-souci, Sans-pareil (Gummigutti), Couleur d'or, Mirliton, Jaune-gras, Colorant pour le beurre etc. Im Pariser städt. Labor. sind diese Farbstoffe sämtlich unters. worden. (RFa. **3**. 192—94.) HEFELM.

C. Kornauth, *Künstliche Kaffeebohnen.* Vf. hat künstliche Kaffeebohnen, welche den echten täuschend ähnlich waren, D. 1,26, u. im Mittel je 0,3 g wogen, analysiert u. seinen Vers.-Zahlen diejenigen der neueren Analysen zur Seite gestellt:

	Künstliche Kaffeebohnen					Gerstenkaffee	
	W. KISCH	C. FRICKE	STUTZER u. REITMAIR	MONHEIM u. GILMER	K. PORTELE	C. KORNAUTH	
Wasser	5,14	—	8,30	2,26	1,46	3,45	6,41
Protein	10,75	17,90	—	11,46	13,93	9,38	10,56
Fette	2,19	2,03	—	2,78	3,80	3,25	1,04
Cellulose	3,96	10,83	—	—	15,83	4,25	10,56
Zucker	—	1,99	—	—	0,71	6,18	—
Extraktivstoffe	76,76	64,04	—	1,94	63,30	70,13	68,36
Asche	1,20	2,27	1,10	1,77	2,53	3,36	3,04
Caffein	—	0,94	—	0,55	0,071	—	—
Wasserextrakt	29,88	24,85	34,34	27,58	21,53	31,20	34,37
In Zucker überführbare Stoffe (durch verd. H_2SO_4)	—	—	—	—	50,02	69,28	67,19

Die abweichenden Analysenresultate erklären sich aus den verschiedenen zur Fabrikation verwendeten Materialien. Nach KÖNIG bestehen dieselben aus Weizenkleie, nach STUTZER u. REITMAIR aus geröstetem Zucker, nach FRICKE aus Zucker u. Lupinenmehl, nach HANAUSEK aus Kleie von Weizen u. den Abfällen der Fabrikation von weifsem Pfeffer, nach PAVLICEK aus gezuckerter Weizenkleie u. nach PORTELE aus Zucker, Cerealien u. Leguminosen. Nach der Ansicht des Vfs. bestehen die künstlichen Kaffeebohnen aus geringerem Gerstenzucker u. Dextrin u. sind nach dem Formen mit Fett u. Zucker während des Röstens glaciert worden. Künstliche Kaffeebohnen sinken, unabhängig von dem Fettungsgrade, in A. von 40 Vol.-% unter, während echte Kaffeebohnen obenauf schwimmen. Bezüglich des Nährwertes stehen die künstlichen Kaffeebohnen etwa in einer Linie mit dem für Kinder so gesuchten Gerstenkaffee. Vf. weist schliefslich noch auf die gröbliche Täuschung hin, die das Publikum durch derlei Artefakte erleiden kann. (RFa. **3**. 195—96. Wien.) HEFELM

Analytische Chemie.

L. H. Friedburg, *Notizen über die quantitative Analyse.* Vf. teilt in seiner Abhandlung die von ihm in langjähriger analytischer Praxis bewährt gefundenen Methoden mit. Der erste Teil befafst sich mit der Einstellung der Normallösungen

in der Acidimetrie und Alkalimetrie. Abweichend von der üblichen Urprüfung verfährt Vf. folgendermafsen. 900 ccm HCl (D. 1,2) werden mit 8 l destilliertem W. gemischt und andererseits 450 ccm starkes, reines Ammoniak zu 6,4 l destilliertem W. gegeben. Nach einer Woche stellt man das Neutralisationsverhältnis zwischen beiden Fll. fest in ccm. Sodann neutralisiert man eine gewogene Menge Salzsäure obiger Verd. mit dem verd. Ammoniak und bestimmt darauf in der neutralisierten Fl. gewichtsanalytisch Cl. Durch Rechnung findet man aus den gefundenen Zahlen für Cl, wieviel HCl eine bestimmte Anzahl ccm verd. NH_3 neutralisieren, wieviel g HCl in 1 ccm verd. HCl enthalten sind und endlich wieviel g NH_3 in 1 ccm verd. NH_3 gel. sind. Vf. stellt also nicht eigentliche Normallsgg., sondern empirische Titerflüssigkeiten dar. — Vf. fand den Titer der beiden Fll. nach 2 Jahren noch unverändert durch Kontrolle einer N-Bestimmung in chemisch reinem Harnstoff. — Im 2. Teile behandelt Vf. die Analyse unl. Silikate, besonders Porphyre u. s. w., u. folgt dabei fast ausnahmslos dem in Deutschland bekannten Gange des BUNSEN'schen Laboratoriums. (JAm. **12**. 131—45. Coll. of the City of New-York.) HEFELMANN.

Dioscoride Vitali, *Einige Beobachtungen bei der Analyse der Schwefelwässer.* Fügt man zu einer Lösung, die Thiosulfat enthält, KNO_2 u. eine Mineralsäure — auch Essigsäure genügt — hinzu, so färbt sich die Fl. gelb durch freiwerdendes NO_2. Nach kurzer Zeit, noch schneller beim Schütteln oder Erwärmen, verschwindet die Gelbfärbung und die Fl. wird milchig durch den von der Zersetzung der Thioschwefelsäure herrührenden Schwefel. Die Rk. ist äufserst empfindlich, noch $^1/_{10000}$ % Thiosulfat sind nachweisbar. Bei der Prüfung auf Nitrite mittels KJ-Stärkekleister mufs diese Beobachtung berücksichtigt werden; denn sind Thiosulfate zugegen, so tritt keine Blaufärbung, sondern Gelbfärbung ein. Will man dagegen bei Ggw. von Thiosulfaten mittels KNO_2 und einer Säure auf Jod prüfen, so mufs man sich eines weniger einfachen Verfahrens bedienen. Nach Hinzufügung von wenig Na_2CO_3 verdampft man die Lsg. zur Trockene und behandelt den Rückstand mit absolutem A., der die Thiosulfate nicht löst, wohl aber die Jodide. Oder man kocht die Lsg. und fügt tropfenweise $KMnO_4$-Lsg. hinzu, bis die Fl. nicht mehr entfärbt wird; dann verdampft man sie zur Trockene, nimmt den Rückstand mit wenig W. auf, filtriert, giebt etwas Stärkekleister zu und dampft aufs neue zur Trockene ein. Der Rückstand giebt nach dem Erkalten bei Anwesenheit von Jod mit wenigen Tropfen sehr verd. H_2S eine Blaufärbung. Bei der Analyse von W., das sehr reich an $CaSO_4$ ist, wird empfohlen, letzteren erst durch $(NH_4)_2CO_3$ niederzuschlagen, bevor man das Silicium bestimmt.

Schwefelwässer, die lange der Luft ausgesetzt sind, werden trübe durch ausgeschiedenen Schwefel. Diese Trübung tritt auch beim Eindampfen ein und ist hinderlich bei der Bestimmung des festen Rückstandes. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man durch das W. einen Strom von Wasserstoff leitet, der H_2S, von dessen Zers. der ausgeschiedene Schwefel herrührt, und allerdings auch die freie und halbgebundene CO_2 mit fortreifst. Durch Einleiten von CO_2 werden die gefällten Carbonate wieder gelöst.

Die Methode, organische Substanzen in W. mittels $KMnO_4$ zu bestimmen, ist bei der Analyse von Schwefelwässern nur mit Vorsicht anzuwenden und die Menge der etwa vorhandenen Sulfite, Thiosulfate, Jodide etc. zu berücksichtigen.

Alkal. Schwefelwässer können auch Arsen enthalten, weil in ihnen Schwefelarsen l. ist. (Or. **13** 73—78. März.) LE BLANC.

Julian Freydl, *Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanid und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp.* Bei der Stickstoffbestimmung nach WILL u. VARRENTRAPP in Guanidin- u. Biguanidverbb. erhält man stets bedeutend geringere Mengen NH_3, als der Zus. der Prodd. entspricht. Die

Ursache des Fehlers wurde in einer teilweisen Verbrennung des NH_3 oder in einer Bildung von cyansaurem Natrium oder von Calciumcyamid gesucht, welche ihrerseits beim Erhitzen mit Natronkalk nicht vollkommen zersetzt werden. Versuche, bei denen die Erhitzung der Substanzen mit Natronkalk in einer Atmosphäre reinen Wasserstoffes oder Stickstoffes vorgenommen wurden, ergaben nur sehr geringe Verluste an NH_3 u. bewiesen, daſs die Hauptursache der nach der gewöhnlichen Verbrennungsmethode erhaltenen Fehler in einer Verbrennung von NH_3 zu suchen ist. Ein weiterer Verlust tritt wahrscheinlich durch Bildung von etwas Cyansäure ein, hat aber keinen nennenswerten Einfluſs auf die Brauchbarkeit der Natronkalkmethode. (MCh. **11**. 120—28. [17/4.*]; Graz. Lab. der techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

E. R. Moritz, *Notiz über die Austreibung der Ammoniakverbindungen aus der für die Kjeldahl'sche Methode anzuwendenden Schwefelsäure.* Zur Reinigung der H_2SO_4 hatten MELDOLA u. der Vf. (**88**. 498) Digestion mit KNO_3 empfohlen, und LUNGE hatte (**89**. I. 115) dagegen geltend gemacht, daſs sich bei einem Überschusse von KNO_3 Nitrosylschwefelsäure bilde, die selbst bei anhaltendem Kochen mit konz. H_2SO_4 nicht zers. werde. Vf. beschreibt neuerliche Versuche, aus denen hervorgeht, daſs bei längerem Kochen der Überschuſs an HNO_3 entfernt wird; sollte dies einmal nicht der Fall sein, so genügt die stets vorzunehmende Prüfung der Säure mit Jodkalium u. Stärke, um die Ggw. von HNO_3 zu entdecken. (JSI. **9**. 443—44; London. Section. [21/4.*].) BODLÄNDER.

Ernst Schmidt, *Über die Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser nach Schulze-Tiemann.* Vf. giebt in seiner Arbeit die Beschreibung des von ihm auf der Naturforscherversammlung in Köln 1888 vorgelegten DENNER'schen Apparates, sowie die von F. SCHMIDT auf seine Veranlassung ausgearbeitete Vorschrift zur Salpetersäurebestimmung mit Hilfe des DENNER'schen Apparates. 50 bis 500 ccm W. dampft man in einer Schale auf 20—30 ccm ein, saugt den Verdampfungsrückstand in das etwa 150 ccm fassende, oben durch Glas geschlossene DENNER'sche Kölbchen *A*. Man spült die Schale mehrmals mit W. nach und saugt letzteres ebenfalls in *A*. Beim Einsaugen des W. taucht man die Röhre *cb* in die Fl., während man an der Röhre *de* saugt. Man verbindet nun *cb* u. *de* durch zwei sehr gut schlieſsende Kautschukschläuche mit den beiden Röhren *ba* u. *ef*. Die Kautschukschläuche sind durch Quetschhähne verschlieſsbar. Das in dem Kölbchen befindliche W. verdampft man jetzt wieder, bei offenen Röhren, auf dem Drahtnetze bis auf 20—30 ccm, schlieſst den Quetschhahn bei *e* u. verbindet die Röhre *def* mittels eines sehr gut schlieſsenden Kautschukschlauches mit dem SCHIFF'schen Sammelapparate *B*. Man füllt den SCHIFF'schen Apparat vorher bis *i* mit Hg und befestigt das Gefäſs *g* an dem Ansatzrohre *k* mit einem Kautschukschlauche. Man füllt *B* so weit mit frisch ausgekochter, noch warmer

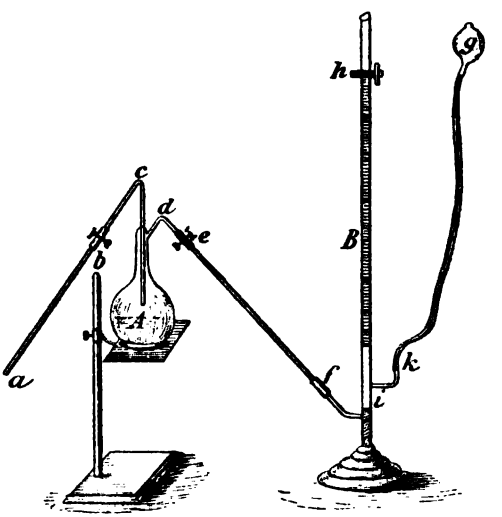


Fig. 12.

20—30%iger Natronlauge, daſs das Gefäſs *g* noch zum Teil gefüllt bleibt, wenn man dasselbe etwas über den geöffneten Hahn *h* hebt; man schlieſst hierauf *h* und befestigt *g* in ungefähr gleicher Höhe mit *h* auf einem Filtriergestelle. Jetzt schlieſst man *b* und öffnet *e*. Die Luftblasen bei *h* entfernt man durch Öffnen von *h* und vorsichtiges Heben von *g*. Ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt, so schlieſst man *e* und öffnet *b*; die bei *a* austretenden Wasserdämpfe leitet man sodann durch ein Gemisch gleicher Fll. gesättigter, frisch bereiteter $FeCl_2$-Lsg. u. rauchender HCl, um auch diese Fl. von Luft zu befreien. Ist das W. in dem Kolben auf 5 ccm eingedampft, so schlieſst man *b* und entfernt sofort die Flamme. Hierauf läſst man durch vorsichtiges Öffnen von *b* 10 ccm des Gemisches von $FeCl_2$ und HCl in das Kölbchen eintreten, schlieſst *b* und erwärmt so lange, bis der nötige positive Druck in demselben wieder vorhanden ist. Darauf öffnet man *e* u. dampft den Kölbcheninhalt fast bis zur Trockne ein. Dann schlieſst man *e* und entfernt die Flamme. Sobald in A. wieder negativer Druck entstanden ist, läſst man durch *abc* nochmals 5 ccm ($FeCl_2$ und HCl) eintreten und verfährt wie oben. Man liest nach 1 Stunde das entwickelte Volum NO ab und berechnet daraus in bekannter Weise N_2O_5. 1 ccm NO bei 0° und 760 mm Druck entspricht 0,002417 g N_2O_5. (ApZ. **5**. 287. Marburg. Pharm.-chem. Inst. Univ.) HEFELMANN.

K. J. Bayer, *Bemerkungen zur Analyse des Natriumaluminates.* Vf. bemerkt, daſs er die von LUNGE (**90**. I. 926) angegebene Methode bereits vor fünf Jahren (ZA. **24**. 542; **25**. 180) angewendet und beschrieben habe. LUNGE bringt für die gefundene SiO_2 von der bei der Titration mit Methylorange als Indikator für Al_2O_3 gefundenen Normalsäure einen Betrag in Abzug, den Vf. für unrichtig hält, weil Kieselsäure kein Neutralisationsvermögen, das durch Methylorange anzeigbar wäre, besitzt; denn die Titration mit Phenolphtaleïn und Methylorange als Indikator liefert fast genau dieselben Zahlen. Vf. weist ferner darauf hin, daſs Aluminatlsgg. ebenso wenig mehr als Spuren SiO_2 aufnehmen könne, als eine Wasserglaslsg. mehr als Spuren Al_2O_3 löse. Beim Vermischen von Wasserglaslsg. mit Natriumaluminatlsg. entsteht stets ein Nd. von der Zus. $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2 + 9H_2O$ (35,24% SiO_2; 19,74% Al_2O_3; 10,55% Na_2O; 25,95% W. bei 100°; 8,50% W. beim Glühen) als ein feines, lockeres Pulver, ll. in Säuren, l. in W. mit alkal. Rk. Bei der Titration mit Normalsäure und Methylorange erhält man genau die dem $Na_2O + Al_2O_3$ entsprechenden Werte; bei Benutzung von Phenolphtaleïn erhält man eine für das vorhandene Na_2O zu kleine Zahl. Den geringen Fehler durch SiO_2 bei der Titration hält Vf. für irrelevant. Es hält nach dem Vf. dagegen oft schwer, den Neutralisationspunkt mit Methylorange zu erkennen; Zusatz von etwas Methylviolett hatte geringen Erfolg. Vf. resumiert seine Unterss. dahin, daſs fast die ganze SiO_2, welche bei der Darst. des Aluminates, als aus den Rohmaterialien stammend, in Betracht zu ziehen ist, sich stets in dem beim Auflösen des Glühprod. bleibenden Rückstande teilweise als die Verbindung $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2 + 9H_2O$ befindet. Vom praktischen Standpunkte aus betrachtet, bedeutet jedes Prozent wirklich aufgeschlossener SiO_2 einen direkten Verlust von 0,57% Al_2O_3 u. 0,34% Na_2O. (ChZ. **14**. 536—37.) HEFELM.

Dioscoride Vitali, *Eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Silbers.* Ferrocyankalium fällt vollständig das Silber aus seinen Lsgg. aus:

$$K_4Fe(CN)_6 + 4AgNO_3 = Ag_4Fe(CN)_6 + 4KNNO_3.$$

Ferrocyankalium giebt mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau:

$$3[K_4Fe(CN)_6] + 2(SO_4)_3Fe_2 = 6K_2SO_4 + Fe_4[Fe(CN)_6]_3,$$

und endlich setzt sich die Lsg. eines Silbersalzes mit Berlinerblau um:

$$12AgNO_3 + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = 3Ag_4Fe(CN)_6 + 2(NO_3)_6Fe_2.$$

Hiermit sind die Grundlagen für die volumetrische Bestimmung des Silbers gegeben. Man stellt sich eine Zehntelnormal-Ferrocyankaliumlsg. her u. kann hiermit die Silber-

lsg. nach Zusatz von wenig Eisenoxydsalz titrieren. Verschwindet die blaue Farbe selbst bei andauerndem Schütteln nicht, so ist die Titration vollendet. 1 ccm Zehntelnormal-Ferrocyankaliumlsg. entspricht, wie die vorher gegebenen Formeln lehren, 0,0108 g Silber. Auch Kupfersalzlsgg. können als Indikator verwendet werden, wobei dann das Ende der Rk. durch Auftreten einer rostbraunen Färbung (Ferrocyankupfer) erkannt wird. Die Genauigkeit der Bestimmung leidet nicht, falls die Lsg. sauer ist. (Or. **13**. 113—15. April.) LE BLANC.

Otto Pettersson, *Kohlensäurebestimmungsmethode.* Vf. beschreibt ein generelles Verfahren zur Bestimmung von CO_2 in allen festen und flüssigen Substanzen, das namentlich zur Bestimmung der CO_2 im gel. oder teilweise gebundenen Zustande, wie z. B. in natürlichem Quell- oder Meerwasser, geeignet ist.

Die Substanz wird in dem Kochkolben *B* (Fig. 13) mit verd. Säure in vacuo gekocht u. die CO_2 zugleich durch H verdrängt, welcher sich aus einem kleinen Stück Fe- oder Al-Draht entwickelt. (Bei Anwendung von *H*Cl schiebt man den Draht in ein längeres, kapillares Glasrohr ein.) H verhindert Stofsen der Fl. u. vertreibt den letzten Rest der CO_2. Bei Anwendung von HNO_3 liefert ein mit Pt-Draht umwundenes kleines Stück Al-Draht gerade die nötige minimale Menge H. Die beim Kochen entwickelten Gase mifst man über Hg feucht in der Bürette *D*, wonach CO_2 mittels KOH-Lsg. im Orsatrohr *E* entfernt wird. Die rückständige CO_2-freie Luft kann man jedesmal durch den Hahn *c* ganz oder teilweise entfernen, wonach man durch Senken des Hg-Reservoirs *F* die Bürette und den Raum in *C* evakuiert, so dafs man unter einem geringen Drucke kocht. Erst durch den nascierenden H wird CO_2 absolut vollständig ausgetrieben. Damit nicht zuviel Wasserdampf mit den Gasen nach *D* übergeht, hält man während des Kochens Hahn *b* meistenteils geschlossen und öffnet ihn nur, wenn man den Gasinhalt aus *C* nach *D* saugen will. Das Ansatzrohr des Helms *C* ist haarfein, die übrigen Röhren eng, aber nicht kapillar. Oberhalb des Hg-Meniskus in *D* findet man zu Ende des Vers. 0,3—0,5 ccm W., zu deren Vertreibung nach *C* man Reservoir *F* hebt und *b* öffnet.

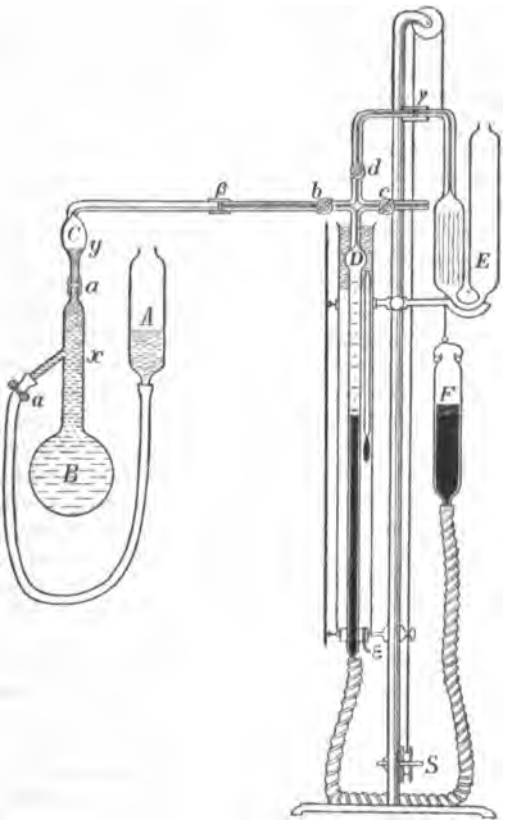


Fig. 13.

Bei der Analyse von Fll. verfährt man wie folgt: Man füllt die zu untersuchende Fl. durch ein Trichterrohr in den Kolben *B* bis zur Marke *x* und wirft den Metalldraht (H-Entwickler) hinein. Man verbindet Helm *C* mittels dicken Gummischlauchs bei *x* luftdicht mit dem Kolbenhals, bei β mit dem Bürettenansatzrohr. Alle Verbb. sind durch Cu-Draht zu sichern. Man gießt nun verd. HCl oder HNO_3 in A., öffnet die Hähne *a* u. *b* (*c* u. *d* bleiben geschlossen) u. senkt *F* durch Drehen der kleinen mit Klemmschraube versehenen Walze *d*. Hg fließt dabei aus der vorher gefüllten Bürette, und verd. Säure dringt aus *A* in *B* hinein. Sobald letztere bis zur Marke *y* steigt, schließt man den Schraubenquetschhahn *a*, fährt aber fort, Bürette *D* zu entleeren, wodurch in *C* ein luftverd. Raum entsteht. Man schließt *b* u. hebt *F*, bis das Hg in *D* u. *F* anscheinend gleich hoch steht. Dann öffnet man *d*, bläßt durch *e* einige große Luftblasen in das Mantelrohr, welche eine gleichmäßige Temperaturverteilung im W. bewirken, und stellt das Niveau der NaOH-Lag. im Orsatrohr *E* scharf auf die Marke der Kapillarröhre ein. Man notiert das Gasvolum in *D*, Druck und Temperatur und führt das Gasgemisch in *E* ein. Nach ein paar Minuten ist die CO_2 absorbiert, und das rückständige Gasvolum wird, wie beschrieben, in der Bürette gemessen. Durch Wiederholen der Operation überzeugt man sich von der vollständigen Absorption. — Die durch Evakuieren erhaltene Luft zeigt nur Spuren von CO_2, nur wenn die Fl. in *C* sehr viel CO_2 gel. hat, sind in der Saugluft 0,03 ccm CO_2. — Nun beginnt das Auskochen der Fl. in *B* durch Erhitzen mittels Kranzbrenners. Zuerst treibt man jedoch so viel Saugluft durch Hahn *c*, daß nur 13 ccm darin zurückbleiben. Circa $^1/_2$ dieser Luft treibt man in *E* über, schließt *d* und senkt *F*, bis der Druck in *D* nur etwa 110—113 mm beträgt. Öffnet man jetzt *b*, so kommt die Fl. in *B* rasch ins Sinken, und die darin gel. Gase gehen nach *D* über. Kleine W.-Tropfen, welche sich in der Kapillare ansammeln, kann man durch rasches Heben von *F* nach *c* zurückführen. Zuerst entwickelt sich das Gas in *B* moussierend, schließlich in großen Blasen, aber niemals stoßend. Sobald sich Bürette *D* mit Gas unter $^1/_6$—$^1/_7$ Atm. Druck gefüllt hat, schließt man *b* und bestimmt die CO_2, wie früher. Man kocht dabei mit kleinerer Flamme weiter. Man muß gewöhnlich die Operation 3—4 mal ausführen, bis man in *D* ein vollkommen CO_2-freies Gasgemisch hat. Man hört auf, sobald man nach 12—15 Minuten nur noch 0,03—0,02 ccm CO_2 erhält. Der Apparat wird leicht gereinigt, indem man den Schlauch von der Bürette löst und diese mittels einer am eisernen Draht befestigten Federfahne reinigt. Man nimmt gewöhnlich dest. W. durch *c* ein und spült die Bürette damit aus. — Die Bürette enthält bis zum ersten Strich 13 ccm, im ganzen 48 ccm, die Kochkolben bis Marke *y* 580 ccm. Franz Müller in Bonn liefert den Apparat. — Resultate genau. (B. **23**. 1402—6. 9/6. [10/5.] Stockholm. Hochschul-Laborat.) Hefelmann.

E. Nickel, *Zur Plugge-Nasse'schen Reaktion auf monoxyaromatische Verbindungen.* Frühere Arbeiten ergänzend (**90**. I. 926), versucht Vf., die Notwendigkeit u. die Begriffsbegrenzung des von ihm vorgeschlagenen Ausdrucks „monoxyaromatisch" darzuthun. Vf. begreift unter diesem Namen die einwertigen Phenole, die aromatischen Monoxyaldehyde u. Monoxycarbonsäuren, d. h. die im Kern einfach hydroxylierten aromatischen Verbb.; sind mehrere Benzolkerne vorhanden, so kann jeder oder ein Teil derselben je eine Hydroxylgruppe enthalten. (Nicht recht verständlich ist es, daß, wie es Vf. annimmt, unter dem Namen Monoxybenzolverbindungen auch zwei- und mehrwertige Phenole verstanden werden könnten. Der Ref.) Vf. ergänzt sodann die Plugge'schen Mitteilungen (**90**. I. 544). Als Reagenzien auf monoxyaromatische Verbb. sind bisher angewendet worden: 1. N_2O_3-haltige $Hg(NO_3)_2$-Lag.; 2. eine entsprechende $Hg_2(NO_3)_2$-Lag.; 3. ein Gemisch beider. Je nach der Zus. des Reagens zeigen sich in den Rkk. kleine Unterschiede, die bei der vom Vf. befolgten Dreiteilung zu scharf hervortreten. Die Unterschiede sind nicht so groß, wie sie

sich z. B. bei Anwendung von $FeSO_4$ u. Fe_2Cl_6 ergeben. Vf. erinnert zum Schlusse noch daran, daſs man das von PLUGGE angegebene, für alle Verbb. am meisten geeignete Reagens darstellt, indem man 1 Tl. Hg in 2 Tln. HNO_3 (D. 1,42) löst und mit 2 Vol. W. verd. (PZtg. **35**. 361.) HEFELMANN.

Georg Tobias, *Zur Anwendung der Sandmeyer'schen Reaktion auf Diazosulfosäuren und über die Zersetzung dieser Verbindungen bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul.* Verf. hat beobachtet, daſs Diazosulfosäuren auch durch Kupferspäne zers. werden, und empfiehlt statt des wenig beständigen Kupferpulvers das *Kupferoxydul* zur Ausführung der SANDMEYER'schen Rk. (DRP. = Anmeldung c. 3171, 20/1. 1890). Diazosulfosäuren werden durch Kupfer auch in reinem W. zers., beschleunigend wirken Ameisensäure, verd. A. etc. Letzterer wirkt wesentlich unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff. Auch bei Ggw. kleiner Mengen von Cu_2Cl_2 reagieren die Diazosulfosäuren mit W. (B. **23**. 1628—34. 23/6. [2/6.] Chem. Fabr. Grünau [LANDSHOFF u. MAYER].) WAGNER.

Einfaches Mittel *zur Reinheitsprüfung des Jodoforms.* Man schüttelt Jodoform mit W., filtriert und versetzt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. Bildet sich innerhalb 24 Stunden ein Ag-Nd., so enthält das Jodoform fremde, in W. l. Körper; denn bei reinem Jodoform entsteht nur eine leichte weiſslichgraue Färbung. Alle $AgNO_3$ reduzierenden Jodoformsorten geben event. zu Vergiftungen Anlaſs. Reines, aber lange Zeit aufbewahrtes Jodoform, nimmt endlich unter dem Einflusse des Lichtes u. der Luft toxische Eigenschaften an, weshalb die gröſste Umsicht im Gebrauche dieses Heilmittels seitens der Ärzte nötig ist. (RFa. **3**. 194.) HEFELMANN.

J. Lewkowitsch, *Benedikt's Acetylzahlen* (Forts. von **90**. I. 1081). Caprin-, Laurin- u. Cerotinsäure gaben nach der Acetylierung in der angegebenen Weise die Acetylzahlen 174, 132,5 und 68,23. Die entsprechenden Alkohole gaben nach der Acetylierung Acetylzahlen, welche auf die Bildung der Essigester hinwiesen. Für die Erklärung der Acetylzahlen der Säuren blieb nur noch der Weg, daſs angenommen wurde, es finde unter der Einw. des Essigsäureanhydrids Anhydridbildung, z. B. nach der Gleichung statt:

$$2C_{16}H_{31}O.OH + (C_2H_3O)_2O = (C_{16}H_{31}O)_2O + 2C_2H_3O.OH.$$

In der That stimmen die Verseifungszahlen der bei Einw. von Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper mit den nach dieser Gleichung berechneten überein. Den Säurezahlen u. demgemäſs den Acetylzahlen kommt keine Bedeutung zu, weil sie nur die auf Zufügung von Normalkalilsg. zur alkoh. Lsg. des Anhydrids stattfindende Hydrolyse desselben ausdrücken. Der Umfang derselben ist aber von der Menge des angewandten A. u. der Konzentration der Normalalkalilsg. abhängig. Nimmt man die für acetylierte angesehenen Körper mit W. auf, so erfolgt keine Hydrolyse, u. die Säurezahl ist also 0. — Die Rk. mit Essigsäureanhydrid bietet ein Mittel, bequem die Anhydride der höheren Fettsäuren darzustellen. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 286—87.) BODLÄNDER.

J. Lewkowitsch, *Über die Bestimmung des Glycerins im Rohglycerin.* FILSINGER erhält bei seiner erneuten Prüfung des Acetinverfahrens (**90**. I. 548) mehr übereinstimmende Zahlen als früher (**89**. I. 233), hält aber immer noch gegen den Vf. (**89**. I. 234 u. 395, **89**. II. 217) den Einwand gegen das Acetinverfahren aufrecht, daſs es zu hohe Werte gebe. Theoretisch können aber höchstens zu niedrige Zahlen sich ergeben, da möglicherweise die Ätherifikation eine gewisse Grenze erreicht. Fettsäuren, die nach des Vf.'s Untersuchungen (**90**. I. 1061 u. vorst. Referat) von Essigsäureanhydrid angegriffen werden, sind im Rohglycerin nicht enthalten; die Polyglycerine werden nicht angegriffen. FILSINGER hat noch nicht den Beweis geführt, daſs die nach der Permanganatmethode erhaltenen Zahlen zuverlässiger sind, u. besonders, daſs keine Oxydation zu CO_2 dabei stattfindet. Da FILSINGER nur 0,3 g

Rohglycerin anwendet, sind kleine Fehler von gröfserem Einflusse, als bei der Acetinmethode, bei welcher 1,5—2 g zur Untersuchung gelangen. (JSI. **9**. 479. 31/5.) Bodl.

Emil Niederhäuser, *Zur Bestimmung der Äpfelsäure im Wein nach Max Schneider.* Zur Best. der Äpfelsäure verfährt Schneider wie folgt: 100 ccm Wein werden direkt mit Zentelnormalalkali genau neutralisiert, eingedampft, verascht und in der Asche CO_2 bestimmt, welche auf Weinsäure umzurechnen ist. Zieht man nun von dem so gefundenen Gesamsweinstein diejenige Weinsteinmenge ab, welche durch Addition des wirklich vorhandenen Weinsteins und der auf Weinstein umgerechneten freien Weinsäure gefunden worden, so entspricht der Weinsteinrest, auf CO_2, bezw. Äpfelsäure umgerechnet, der vorhandenen freien Äpfelsäure. Vf. weist in seiner Kritik der Methode darauf hin, dafs der Wein aufser Weinsäure und Äpfelsäure noch eine ganze Reihe von Körpern — Gerbsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure u. s. w. — enthält, die alle, beim Neutralisieren mit Zentelnormalkali, Kali binden und deren Verbb. mit Alkalien beim Glühen Carbonate liefern. Da Weine südlichen Ursprungs bis zu 0,3 g Essigsäure pro 100 ccm enthalten, der Essigsäuregehalt der Weine indem innerhalb der weiten Grenzen von 0,0—0,3 g u. mehr in 100 ccm Wein schwankt, so bezeichnet Vf. die Schneider'sche Methode als völlig unbrauchbar. (PCH. **31**. 378—79. Wiesbaden. Schmitt's Labor.) Hefelmann.

G. L. Spencer, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Theïns im Thee.* Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: Man übergiefst 2—3 g des fein gepulverten Thees in einem kleinen Becherglase bis zu 3—4 ccm Höhe mit W., kocht, läfst absetzen, dekantiert u. wiederholt diese Extraktion siebenmal. Der Rückstand wird auf dem Filter mit einigen ccm sd. W. gewaschen und das Filtrat zu der Lsg. gegeben. Wichtig ist es, zur ersten Extraktion reichlich W. zu nehmen, worauf man für die folgenden Auszüge weniger verwendet. Zu der Lsg. wird Bleisubacetat gefügt; gewöhnlich genügen 8 ccm der konz. Lsg. des letzteren. Man filtriert, wäscht mit h. W., entfernt das Pb durch H_2S u. konzentriert das Filtrat auf annähernd 50 ccm, nachdem man zuvor etwa 5 g MgO oder $Ca(OH)_2$ zugesetzt hat. Sodann wird filtriert, der Rückstand mit h. W. gewaschen und das Filtrat, nachdem es genügend abgekühlt ist, im Scheidetrichter siebenmal mit Chlf. extrahiert. Die Chlf.-Lsg. des Theïns wird in einer tarierten Flasche gesammelt, das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, das Theïn bei 75° getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Theïn ist sehr rein. — Das Verfahren war im „Departement of Agriculture" im Gebrauch und hat T. F. Sauborn bei einer grofsen Anzahl Theeanalysen ausgezeichnete Resultate geliefert. (JACh. **4**. 158; ChZ. **14**. Rep. 175.) Hefelmann.

A. Günther und **B. Tollens**, *Über quantitative Bestimmung von Furfurol und Pentaglykosen.* Dafs beim Destillieren von Arabinose oder Xylose mit H_2SO_4 oder HCl Furfurol entsteht, ist früher (**89**. II. 789. **90**. I. 469) berichtet, die Vff. haben das Destillationsverfahren so vervollkommnet, dafs es stets gleichmäfsige Mengen Furfurol liefert und so zur Bestimmung des Gehaltes an Pentaglykosen dienen kann. Die Einzelheiten des Verfahrens, sowie die Titration des Furfurols mit Phenylhydrazin unter Verwendung von Anilinacetat als Indikator werden später beschrieben. (B. **23**. 1751—52. 23/6. [12/6.].) Wagner.

Rudolf Benedikt, *Fettanalyse.* Lewkowitsch hat kürzlich (**90**. I. 1081) eine Arbeit veröffentlicht, deren Ergebnisse mit den Behauptungen und Voraussetzungen des Vf.s im Widerspruche stehen. Vf. (Benedikt) hebt zunächst hervor, dafs seine Methode nicht auf Voraussetzungen basiert ist, sondern auf ein sehr umfangreiches analytisches Material, welches nochmals kurz vorgeführt wird. Wenn ihm selbst eine Voraussetzung gestattet ist, sagt Vf., so ist es die, dafs sich in die von Lewkowitsch ausgeführten Unterss. ein Fehler eingeschlichen hat. Am wahrscheinlichsten scheint es, dafs derselbe mit unreinem Essigsäureanhydrid gearbeitet oder die

Fettsäuren nicht genügend mit W. ausgekocht hat. Vf. schreibt für seine Methode ein viermaliges Auskochen mit 500—600 ccm W. vor, wobei das Kochen jedesmal ½ Stunde lang fortgesetzt werden soll, da nur dann der Geruch nach Essigsäureanhydrid vollständig verschwunden ist. Vf. bemerkt weiter, dafs die bisher zur Verseifung angewandte alkoh. Kalilauge zweckmäfsig durch dieselbe wss. ½ Normallauge ersetzt werden kann, mit welcher man die Säurezahl mifst. 2—3 g der acetylierten Fettsäuren werden in Weingeist gelöst und zur Bestimmung der Säurezahl nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Natronlauge titriert. Man liest die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter ab, läfst noch die anderthalbfache oder doppelte Menge Natronlauge hinzufliefsen, erhitzt auf dem Wasserbade und titriert mit HCl zurück.

Bei den Acetylsäurezahlen solcher Öle, welche Oxyfettsäuren enthalten, und nur solcher, tritt nun allerdings eine Erscheinung auf, welche sich Vf. bisher nicht vollständig erklären kann. Die Acetylsäurezahl wird nämlich meist niedriger gefunden, als der Theorie entspricht. Ricinusöl hat z. B.:

	gefunden	berechnet
Acetylsäurezahl . . .	142,8	165
Acetylverseifungszahl .	296,2	330
Acetylzahl	153,4	165

Die Verseifungszahl der nicht acetylierten Säuren ist 177,4, es findet somit eine Erniedrigung der Säurezahl um 177,4—142,8 = 34,6 statt, welche durch die Erhöhung des Molekulargewichtes infolge des Eintritts der Acetylgruppe nicht vollständig gedeckt wird, wie die obigen für reine Acetylricinusölsäure berechneten Zahlen beweisen.

Zur quantitativen Bestimmung des Ricinusöles in Fettgemischen erscheint dies gleichgültig, da die empirisch ermittelte Acetylzahl für reines Ricinusöl in Rechnung gezogen wird. Will man hingegen den Oxyfettsäuregehalt einer Mischung bestimmen, so könnten bei Befolgung der bisherigen Berechnungsweise möglicherweise nicht unbeträchtliche Fehler entstehen. Die Annahme liegt nahe, dafs das starke Herabgehen der Säurezahl in der Bildung von inneren Anhydriden liegt, welche nur laktonartiger Natur sein können. Eine Mischung von viel Acetyloxyfettsäure mit wenig Anhydrid wird aber nahezu dieselbe Acetylzahl liefern wie die reine Acetyloxysäure, da die Zahlen für beide Verbb. selbst nicht allzuweit differieren. Acetylricinusölsäure und Ricinusölsäureanhydrid geben z. B. folgende Zahlen:

	Acetylricinusölsäure	Anhydrid
Säurezahl	165,0	0
Verseifungszahl . . .	330,0	200,3
Acetylzahl	165,0	200,3

Aus der berechneten (165) u. der gefundenen (142,8) Acetylsäurezahl des Ricinusöles findet man, dafs demnach ca. 15% der Ricinusölsäure der Acetylierung entgangen und anhydritisiert worden.

Eine Mischung von 85 Tln. Acetylricinusölsäure und 15 Tln. Ricinusölsäureanhydrid hätte die Acetylzahl $\frac{85}{100} \cdot 165 + \frac{15}{100} \cdot 200 = 170{,}25$, reine Acetylricinusölsäure die Acetylzahl 165. Der Fehler bei der Berechnung würde demnach 3,2% von dem Gehalte des Fettes an Ricinusölsäure betragen, eine Differenz, welche bei Fettanalysen gewifs zulässig ist. Nimmt man die Anhydridbildung als erwiesen an, so kann die Menge des Anhydrids übrigens aus der Acetylzahl und Acetylsäurezahl erschlossen und mit in Rechnung gezogen werden, so dafs auch diese Differenz vollständig verschwindet.

Der Oxyfettsäuregehalt eines Fettsäuregemisches läfst sich nach der Formel:

$$X = \frac{100\,c\,M}{56100-42\,c}$$ oder der Theorie nach durch $$X = \frac{100\,M\,(v_2-v_1)}{56100-42\,v_2}$$

berechnen, wobei M das Molekulargewicht der nicht acetylierten Fettsäure, c die Acetylzahl, v_1 die Säurezahl der nicht acetylierten Fettsäuren (welche gleich ist der Verseifungszahl) und v_2 die Acetylverseifungszahl ist. Die nach beiden Formeln erhaltenen Resultate stimmen indes nicht sonderlich überein. Zur Glycerinbestimmung hat Vf. je nachdem das Permanganatverfahren und das Acetinverfahren angegeben. Trotz mancherlei Ausstellungen, die man daran gemacht hat, läfst sich vorderhand nichts besseres an Stelle dieser Methoden setzen, u. Vf. glaubt daher, behaupten zu können, dafs sie auch in ihrer gegenwärtigen Form schon sehr erhebliche Dienste leisten. (ChZ. **14**. 835—36. 25/6.) Sachsse.

A. Manseau, *Die Gegenwart von Antipyrin in eiweifshaltigem Harne.* Die Bestimmung des Eiweifses geschieht gewöhnlich durch Wägung oder nach Esbach's Methode, die für die gewöhnlichen klinischen Anforderungen hinreichend genau ist. Enthält der Harn Eiweifs und Antipyrin, so ist nach der letzteren Methode das Resultat fehlerhaft, da das Antipyrin durch Pikrinsäure-Citronensäure auch gefällt wird (vgl. auch Mercier **90**. I. 731). Man erhält nur annähernd genaue Resultate, wenn das Antipyrin geringe Mengen von Antipyrin besitzt. Bei 0,02—0,025 g Antipyrin im Liter ist die Rk. mit Fe_2Cl_6 kaum bemerkbar. Jedenfalls ist die gewichtsanalytische Bestimmung des Eiweifses vorzuziehen und einzig u. allein anzuwenden, sobald ein eiweifshaltiger Harn mehr als 25 cg Antipyrin im Liter enthält. (Bull. Soc. Bordeaux; PP. **23**. 445—46. 8/6.) Proskauer.

E. Polenske, *Chemische Untersuchung eines als Rotweinfarbe n/m von Delvendahl und Küntzel-Berlin in den Handel gebrachten Präparates.* 1 ccm desselben erteilt einem Liter W. eine dem Rotweine ähnliche Farbe. 100 g der dicken Fl. enthielten: 11,3 g A., 50,2 g W. und 38,8 g Rückstand (bei 110°); in letzterem wurden gefunden: 0,01 g As, 2 g rosanilinsulfosaures Natrium, 8,25 g Traubenzucker, 20,15 g Dextrin, reichlich Zuckerkouleur, 0,952 g Asche mit:

0,091 g P_2O_5	0,02 g MgO
0,0352 g SO_3	0,306 g Na_2O
0,051 g Chlor	0,057 g K_2O
0,068 g CaO	

(AGes. **6**. 303—4.) Proskauer.

Technische Chemie.

Thos. B. Stillman, *Die Zusammensetzung von Kesselstein.* Der ursprünglich aus Carbonaten u. Sulfaten der Erdalkalien bestehende Kesselstein verliert an den heifsesten Stellen des Kessels seine CO_2 ganz oder zum Teil und nimmt an deren Stelle Hydratwasser auf; dies wird an einer Probe Kesselstein bewiesen, die weit weniger CO_2 u. SO_3 enthielt, als zur Sättigung von CaO u. MgO nötig war. (JACh. **4**; ChN. **61**. 258.) Bodländer.

A. Bourgougnon, *Die Darstellung von technischem Wasserstoffsuperoxyd und dessen Anwendungen.* Vf. stellt fabrikmäfsig H_2O_2 dar, indem er das Bariumsuperoxyd des Handels durch Rühren mit W. in das Hydrat verwandelt, dieses mit Flufssäure zers., die Lsg. abhebert u. durch einen Überschufs von Barythydrat die überschüssige HF u. die anderen Verunreinigungen, hauptsächlich F_2O_3, Al_2O_3 u. Mn_2O_3 fällt. Es wird schnell abfiltriert u. der gelöste Baryt wird durch H_2SO_4 gefällt. Die Hauptverwendung des H_2O_2 ist die zum Bleichen von Straufsenfedern, Haaren,

Tussahseide, Elfenbein etc. Vf. glaubt nicht, dafs die Verwendung des H_2O_2 in der Technik eine gröfsere werden wird, ehe dessen Darst. erheblich billiger gestaltet worden ist. (JAm. **12**. 64—69.) BODLÄNDER.

Adolf Jolles und **F. Wallenstein**, *Über die Ursache des Irisierens von Tafelglas.* Irisierende Glasplatten zeigten das Irisieren nur an einer Flächenseite, welche sich mit einem Netz feiner Krystallnadeln behaftet erwies. U. Mikr. zeigten sich neben feinen spiefsigen, noch kurze dicke Krystalle, die, soweit sie nicht in das Glas eingeschmolzen, mit W. abgewaschen werden konnten. Erstere bestanden aus Na_2CO_3, letztere aus Na_2SO_4. Das eigentliche Irisieren wird durch einen in Säuren unl., äufserst feinen Überzug hervorgerufen, welcher nach den Vff. aus amorpher SiO_2 besteht. Nach ihrer Ansicht war die Struktur des Glases in dem Augenblicke, wo es aus dem Streckofen (dem einzigen Ort, wo das Tafelglas einseitig behandelt wird) herauskam, derart, dafs es mit einer dünnen Schicht von Natronwasserglas überzogen war, welches unter dem Einflusse der Atmosphärilien in amorphe SiO_2 und Na_2CO_3 zers. worden ist. Die Ursache des Irisierens wird seitens der Praktiker in der SO_2 der Flammengase gesucht, weshalb neuerdings die Strecköfen mit S-freier Holzkohle geheizt werden. Im Hinblick auf diese praktische Erfahrung und den Befund an Na_2SO_4 auf der irisierenden Fläche sind die Vff. der Ansicht, dafs in den weniger warmen Orten des Streckofens SO_2 und O bei 400° auf das weich gewordene Tafelglas unter Bildung von Na_2SO_4 und SiO_2 einwirken; in der gröfsten Hitze dagegen, während welcher sich das Glas auf der Streckplatte befindet, soll der umgekehrte Prozefs eintreten, und die SiO_2 als die stärkste Säure die gebildete SO_2 austreiben. Dadurch wird aus der oberflächlichen Haut von Na_2SO_4 eine oberflächliche Haut von Wasserglas entstehen, welch' letzteres, wie bereits angedeutet, unter der Einw. der Atmosphärilien in Na_2CO_3 und amorphe SiO_2 zers. wird. Die Vff. machen nicht Anspruch auf völlige Lösung dieser technisch wichtigen Frage. (Centralbl. f. Glasindr. u. Keramik 1890. Nr. 160. Sep. Wien. Labor. v. M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

Hartig, *Klassifikation der Thonwaren.* Die Keramiker unterscheiden dichtgebrannten Thon, welcher aufgebrachtes W. nicht aufsaugt, und undicht gebrannten Thon, welcher das W. aufsaugt; ferner weifse und gefärbte Thonwaren. Man kann die Fabrikate wie folgt klassifizieren: a. Undichter, nicht glasierter, farbiger Thon: *Ziegel, Töpferwaren, Drainröhren.* b. mit Pflanzenlack überzogene Thonwaren zur Verschönerung des Aussehens. c. Thon von weifser Farbe, unglasiert: Zellen in galvanischen Elementen, Thonpfeifen. *Verglühgut.* d. Undichte, farbige Grundmasse, aber glasiert mit Zinnglasur und mit Glasflüssenmustern. *Schmelzware.* e. Undichte, weifse Grundmasse, glasiert ohne Durchleuchten der Grundfarbe. *Steingut.* f. Dichte, farbige und glasierte Masse: *Klinkware* (Mettlacher Fliefsen). g. Dichte, farbige, glasierte Masse. *Steinzeug.* h. Dichte, weifse, nicht glasierte Masse. *Biscuitporzellan,* besonders für Statuen. i. Dichte, glatte, glasierte Masse. *Glasurporzellan.* (Z. d. Ver. deutsch. Ing. 1890. 161; BHZ. **49**. 197—98.)

Karl Zulkowsky, *Über die chemische Konstitution der Hochofenschlacken und Cemente nach Kosmann's Hydratisationstheorie.* Vf. erläutert zunächst KOSMANN's Hydratisationstheorie (**88**. 19) und die von KOSMANN mit Bezug auf Hochofenschlacken und hydraulische Cemente gemachten Anwendungen derselben (**89**. I. 366). Nach KOSMANN besteht der Erhärtungsprozefs der letzteren lediglich in einer Wasseraufnahme, und die einmal im Feuer gebildeten Silikate und Silikoaluminate werden einfach hydratisiert, woraus sich das Auftreten von Wärme leicht erklären läfst. Vf. wendet dagegen ein, dafs es gar nicht einzusehen sei, wie diese Wasseraufnahme ein Zusammenwachsen dor Körnchen zur Folge haben müsse. Nach dem Vf. hat KOSMANN nur die längst bekannte Thatsache der chemischen Bindung des W. theoretisch begründet und die vielbestrittene Annahme des Vorhandenseins von freiem

Kalk einigermafsen erschüttert. Die Erhärtungsfrage der hydraulischen Prodd. sei damit noch nicht gel., weil KOSMANN's Ansichten vielen Thatsachen nicht entsprächen. Die Ähnlichkeit zwischen Hochofenschlacke in „vorgeschrittener Verschmelzung" und Cement hält Vf. nicht für so grofs; denn wenn man Cement in „vorgeschrittene Verschmelzung brächte, würde eine wahre Schlacke, aber kein hydraulisches Prod. resultieren. Vf. fragt, warum die Hochofenschlacke, welche wie der gebrannte Cement ein basisches Metasilikat enthalten soll, nicht wie jener erhärtet, sondern, entgegen dem Verhalten von Cement, erst eines Kalkzuschlages bedarf. Hochofenschlacke sei nur mit der Puzzolane zu vergleichen. Wenn das basische Kalksilikat, was Vf. übrigen bezweifelt, für sich allein ein hydraulischer Körper sein soll, so ist dem Vf. der grofse Einfluſs der Sesquioxyde, insbesondere der Al_2O_3, nicht verständlich. Vf. erhofft nur von sachgemäfs angestellten synthetischen Verss. die Lösung der Erhärtungsfrage, wenn sich derselbe auch prinzipiell der KOSMANN'schen Theorie gegenüber nicht ablehnend verhält. (BÖF. **12**. 25—30.) HEFKMANN.

Foehr, *Anwendung des Flufsspats in der Metallurgie.* (Fortsetzung von **90**. I. 778.) Der wichtigste Zuschlag im Kupferhüttenbetrieb beim Verschmelzen der Kupfererze, bei der sogenannten Roharbeit, war früher Flufsspat. Die Wirkung desselben beruht in erster Linie auf Verflüchtigung von Fluorsilicium, wodurch die Silicierungsstufe der stark sauren Schlacken heruntergedrückt wird. Seit der Anwendung vollkommener Gebläse und erhitzten Windes ist man in Mansfeld von der regelmäfsigen Anwendung von Flufsspat zurückgekommen und giebt nur noch bei schwerem Ofengange, sowie beim Anblasen Zuschläge. Auch bei dem englischen Flammenofenprozesse wurde früher bis 10 % Flufsspat der Beschickung zugeschlagen, neuerdings geschieht das in der Hauptsache nur bei arsenreicheren Erzen. Bei Anwendung von Flufsspat mufs ein Überschufs von Kohle vorhanden sein, weil sonst durch das flüchtige Fluorkupfer Verluste eintreten können. Die Eigenschaft des Flufsspates, mit Gips und Schwerspat leichtflüssige Verbb. zu bilden, kann für die Verhüttung armer oxydischer und silicierter Erze, wie von Lasur-, Malachit-, Rotkupfererz-, Atakamit- und ziegelerzhaltiger Geschicke von Wichtigkeit sein. Dabei wird der kleinere Teil des Sulfats reduziert und giebt einen sehr kupferreichen Stein, der gröfsere Teil desselben tritt mit CaF_2 in die Schlacke und macht dieselbe leicht- und dünnflüssig. Die Schlacken sind kupferarm, auf dieser Thatsache beruhte das frühere Freiberger Verfahren, Kupferschlacken mit Schwefelkies und Flufsspat auf Kupferstein und arme Schlacken umzuschmelzen. Die eigentümliche Thatsache, dafs durch einen Flufsspatzuschlag bei nickelhaltigen Kupfererzen die Ansammlung des Ni im Steine sehr begünstigt wird, ist längst bekannt, trotzdem ist der chemische Vorgang noch vollständig dunkel. Zur Darst. von hammergarem Kupfer, überhaupt überall, wo es sich darum handelt, Si zu entfernen, welches das Cu brüchig macht, ist ein Zuschlag von Flufsspat fast unentbehrlich. Bei der Herstellung eines eisenarmen Konzentrationssteines im Flammofen wirkt ein Gemenge von Flufsspat, Schwerspat und Quarz energischer und rascher als ein Gemenge von Schwerspat und Quarz allein. Bei der Raffination und dem Umschmelzen des Cu findet Flufsspat immer mehr Verwendung. Gemischt mit etwas Soda, ist er das beste Mittel, das Umschmelzen des Barrenkupfers und die Entfernung geringer Mengen von Arsen und Silicium aus dem Metallbade zu bewirken.

Seit Einführung der Pilz- und Raschetteöfen in den Blei- u. Silberhüttenbetrieb ist der Flufsspat im Schmelzbetriebe fast entbehrlich geworden. Ganz ausgezeichnet hat er sich als Zuschlag bei Schwerspat- und zinkhaltigen Erzen bewährt. Es gelingt oft, mit einigen Prozenten Flufsspat die „Skumnas"-Bildung vollständig zu unterdrücken. Besonders beim Schmelzen von Silbererzen mit Schwerspat ist ein Flufsspatzusatz kaum zu umgehen. Auffallend günstig wirkt ein Flufsspatzusatz auf das Ausbringen ein. Es ist möglich, dafs durch denselben die Temp. der Schlacken-

bildung heruntergedrückt und so weniger Metall verflüchtigt wird. Das ist beim Flammenofenprozesse noch wichtiger als beim Schachtofen, so daſs dabei durch Anwendung des Flufsspates eine besondere Abart des englischen Flammenofenprozesses, der „Derbyprozeſs“, entstehen konnte, wobei ca. 7% Flufsspat zugesetzt werden. Nachdem bei den neueren Bleihüttenprozessen die Erze fast durchgängig geröstet zum Verschmelzen kommen, zieht man vor, den Flufsspat schon beim Rösten einzumengen, wobei eine möglichst feine Mahlung des Flufsspates wesentlich ist, man kann dann schon bei 1% Zuschlag einen merkbaren Minderverbrauch von Brennmaterial beobachten. Bei der Raffination und beim Abtreiben wirkt Flufsspat ebenfalls sehr vorteilhaft, besonders wenn er in Gestalt von feinem Mehle auf das Bad gestreut wird. Der Abstrich wird dadurch dünnflüssiger und hält weniger Metallkörnchen zurück.

Die beim Verschmelzen der Zinnerze sich bildenden Schlacken sind gewöhnlich kieselsäurereich. Aufserdem ist es gerade bei der Verhüttung von Zinnerzen besonders wichtig, möglichst geringe Mengen Schlacken zu bilden, um nicht einen bedeutenden Teil des Zinns zu verschlacken. Da Flufsspat die Schlacke dünnflüssig macht und die Schlackenmenge verringert, so wurde von jeher, namentlich auf englischen Hütten, Flufsspat zugeschlagen.

Ein Flufsspatgehalt der Zinkerze wirkt im allgemeinen schädlich und ist sehr unerwünscht, die Destillationsgefäfse werden dadurch stark angegriffen. Andererseits hat man versucht, aus reinem Quarzsande mit etwa 3% Flufspat und etwas Soda Röhren und Muffeln herzustellen, welche bei dem Ausglühen an der Oberfläche leicht fritten, dann aber unter Entweichen von Fluorsilicium so dicht und hochfeuerfest werden, daſs sie an Beständigkeit die Destillationsgefäfse aus anderem Material weit überragen. Für die gewöhnlichen Zinkdestillationsgefäfse soll sich das Einbrennen einer Glasur, bestehend aus äquivalenten Teilen wasserfreien Zinksulfats und Flufsspat, aufserordentlich bewährt haben.

Niekel. Beim Verschmelzen des Garnierits wird, wenn es der Preis erlaubt, mit Vorteil Flufsspat angewandt. Wichtiger ist aber der Flufsspat bei der Speisekonzentration. Im Garherd gelingt die Verflüchtigung und Verschlackung des Arsens durch Zusatz von Flufsspat und Quarz sehr leicht. Auch beim Umschmelzen von Kupfernickel und anderen Legierungen wird Flufsspatmehl mit Soda im stöchiometrischen Verhältnisse gemengt angewendet.

Platin. Man hat Flufsspat empfohlen, um brüchiges Siliciumplatin zu regenerieren. Dabei soll das Platin im Flufsspatpulver längere Zeit geglüht, cementiert werden, bis sämtliches Si als Fluorid entwichen ist. Es scheint rationeller, statt des Flufsspates Fluorammonium anzuwenden, da der Preis hier bei den geringen Mengen keine Rolle spielen kann. (ChZ. **14**. 768—69. 11/6.) SACHSSE.

Auguste J. Rossi, *Titan in Hohöfen.* Vf. wendet sich gegen die unbegründete Scheu der Hohofenbesitzer vor der Verwendung titanhaltiger Eisenerze. Nach einer ausführlichen Zusammenstellung der über den Gegenstand vorhandenen Angaben kommt er zu dem Schlusse, daſs Titansäure nicht notwendig u. nicht immer eine Ursache von Störungen im Hohofenbetriebe ist. Erze mit 0,3—1% Titan sind lange Jahre verbraucht worden, ohne daſs man von deren Titangehalt etwas wuſste u. ohne daſs derselbe irgend eine schädliche Wirk. ausgeübt hätte. Ein gröſserer Gehalt an Titan macht allerdings die Schlacke schwerflüssig u. verursacht Absätze im Hohofen, die denselben verstopfen, aber auch diesem Übelstande kann durch geeignete Wahl des Zuschlages abgeholfen werden. Selbst bei 40—48% Titansäure im Erze gelingt es noch, gutes Eisen im Hohofen darzustellen, ohne Störungen des Betriebes befürchten zu müssen; nur verbraucht man dann sehr viel mehr Brennmaterial. Man kann also Erze mit geringem Titangehalte ohne weiteres benutzen; solche mit

gröfserem dann, wenn die vermehrten Kosten des Zuschlages u. des Brennmateriales aufgewogen werden durch den geringeren Preis des Erzes. Für den Bessemerprozefs sind titanhaltige Erze besonders geeignet, da sie wenig oder gar keinen Phosphor enthalten u. grofse, jetzt nutzlose Lager in Europa u. Amerika bilden. (JAm. **12**. 91—117. März. New-York.) BODLÄNDER.

Kosmann, *Fortschritte in der Aluminiumfabrikation.* Entgegen den früher gemachten Erfahrungen, wonach das elektrische Schmelzverfahren zu keinen gleichbleibenden Ergebnissen geführt habe, teilt Vf. auf Grund der Veröffentlichungen KILIANI's aus der Neuhausener Fabrik mit, dafs die Elektrolyse den Sieg über die rein chemischen Darst.-Methoden davongetragen habe. Die Neuhausener Fabrik hat eine Neuanlage gemacht, welche drei Dynamomaschinen umfafst; zwei von je 600 HP (die gröfsten bisher gebauten Maschinen) zur Darst. von Al, eine kleinere von 300 HP zur Erregung des Magnetfeldes der ersteren, sowie zu anderen technischen Zwecken. Die beiden grofsen Maschinen sind für eine Normalleistung von 1400 Ampères u. 50 Volts bei kontinuierlichem Tag- u. Nachtbetriebe konstruiert, doch ist die Beanspruchung so mäfsig bemessen, dafs in besonderen Fällen die Leistung auf $^1/_2$ Million Watts gesteigert werden kann. In Neuhausen werden täglich 500 kg Al dargestellt. Die Preise der 3 Handelsmarken sind heute folgende:

	Al	Si	Fe	Preis
Qual. 0	99,7 —99,9	0,06	0,04	25 M. p. kg
„ I	99,61—99,33	0,18—0,51	0,21—0,34	20 „ „ „
„ II	96,79—92,84	1,84—3,82	1,37—3,34	16 „ „ „

Da im Verkehrsleben mehr das Vol. wie das Gewicht der Körper in Betracht kommt, so wiegt die geringe D. des Al dessen höheren Preis auf, wie folgende Tabelle zeigt:

Metall	Preis per kg. Dez. 89.	D.	Verhältnis zu D. von Al	Preis f. gleiche Vol. 0,379 cdcm
Platin	1088,00 M.	21,5	8,15	8867,00 M.
Gold	2720,00 „	19,3	7,31	19883,00 „
Blei	0,32 „	11,35	4,3	1,37 „
Silber	134,88 „	10,5	3,98	537,00 „
Nickel	4,80 „	8,9	3,3	16,17 „
Kupfer	1,12 „	8,9	3,37	3,78 „
Gufsstahl	0,25 „	7,7	2,91	0,82 „
Schmiedeeisen . . .	0,18 „	7,8	2,95	0,54 „
Zinn	2,08 „	7,29	2,76	6,25 „
Mangan	5,00 „	7,2	2,73	13,65 „
Zink	0,51 „	7,14	2,70	1,38 „
Aluminium . . .	16,00 „	2,64	1,00	16,00 „

Al ist demnach heute schon 1242 mal billiger als Au, 554 mal billiger als Pt u. 33 mal billiger als Ag. Ni ist schon höher im Preise, Mn fast gleich mit Al, u. mit Sn kann letzteres in Wettbewerb treten, wenn der Preis auf 6,40 M. herabgeht. Für gleiches Tragvermögen ist jedoch Al noch immer etwa 50 mal, für gleiches Vol. etwa 38 mal teurer als Schmiedeeisen. — Für synthetische Zwecke ist Al ungleich bequemer als Na, da es auch in alk. Lsg. verwendet werden kann, durch H_2S nicht, wie andere Reduktionsmittel, gefällt wird u. billiger als Na ist. Auf die vielfache technische Verwendbarkeit sei hier nur hingewiesen. (St. **10**. 517—22. Breslau.) HEFELM.

R. Åkerman, *Über die Bildungstemperaturen bei Hochofenschlacken.* Vf. hat die

Resultate der von P. GREDT (St. **9**. 756) mittels SEGER'scher Normalkegel gemachten Unterss. über die Bildungstemperatur der Kokshochofenschlacke (Singulosilikat von Kalk, Thonerde und Talk) mit den von ihm auf kalorimetrischem Wege für den Schmelzwärmebedarf der entsprechenden Schlacken ermittelten Zahlen verglichen. Vf. fand, daſs im ganzen allerdings viele Übereinstimmung, aber auch recht beachtenswerte Unterschiede auftreten, teils infolge weit höherer Temperaturen in GREDT's Tabelle, teils infolge bedeutend schärferer Temperatursteigerungen beiderseits der Minima. Ein geringer Unterschied in der Lage der Minima scheint wenig von Belang zu sein. GREDT's Schlackenbildungstemperaturen sind durch die ganze Reihe hindurch höher als die vom Vf. berechneten Schmelztemperaturen, was Vf. erstens dadurch erklärt, daſs die Bildungstemperatur höher sein muſs, als die Schmelztemperatur einer Schlacke, u. zweitens dadurch, daſs die Schmelztemperaturen der SEGER'schen Normalkegel, wie nur zu häufig bei hohen Temperaturen, zu hoch geschätzt sind. Vf. fordert daher behufs einer genauen Unters. der Schmelztemperaturen zur Prüfung der SEGER'schen Normalkegel auf. (JA. 1889. 5 u. 6; St. **10**. 424—25.) HEFELMANN.

Ed. Polenske, *Über einige zur Verstärkung spirituöser Getränke, bezw. zur Herstellung künstlichen Branntweines und Cognaks im Handel befindliche Essenzen.* Vf. beschreibt zunächst ausführlich die bei der Analyse angewandte Methode. Den Untersuchungsergebnissen sind Auszüge aus den bezügl. Ankündigungen der Fabrikanten vorgesetzt worden. Wir geben nur die Resultate wieder.

I. *Rheinische Cognakessenz* von Dr. LUDWIG ERKMANN (Alzey bei Mainz). 1 l enthielt:

0,54 g Citronenöl	0,20 g Vanillin
9,65 g Weinbeeröl	Spuren { Buttersäureäther, Ameisensäureäther
30,00 g Essigäther	1,1 g eisenreiche Asche
21,80 g Perubalsam	77,0 Vol.% A. mit
5,5 g Harz (aus Perubalsam)	0,24 Vol.% Fuselöl.
D^{15}.0,863.	

II. *Cognakessenz fine Champagne mit Bouquet von Kölling u. Schmitt-Zerbst* (1 kg auf 100 l). 1 l enthielt (bei D^{15}.0,844):

1,10 g freie Buttersäure, Spuren freier Essigsäure enthaltend

2,00 g freie Ameisensäure	0,03 g Vanilin
2,60 g Weinbeeröl	7,50 g Ameisensäureester

2,50 g Buttersäureester, Spuren von Essigsäureester enthaltend

1,40 g trockenes Extrakt	0,04 g Asche

87 Vol.% A. mit 0,37 Vol.% Fuselöl.

III. *Cognakgrundstoff von Louis Maul-Berlin.* D^{15}.0,928. 1 l enthielt:

0,9 g freie Essigsäure mit Spuren Buttersäure

0,20 g Vanillin (unrein)	1,30 g Weinbeeröl
0,96 g Ameisensäureester	3,83 g Essigsäureamyl u. Äthylester
2,00 g Buttersäureester	47,31 g Extraktivstoffe u. Zucker

59,84 Vol.% A. mit 0,212 Vol.% Fuselöl, die vom Amylacetat und Weinbeeröl herstammten. Im Extrakte fanden sich 7,16% Trauben- u. 9,00% Rohrzucker, 0,96% Asche. Die Färbung war durch Zuckerkouleur erzeugt worden. Der Rest der Extraktivstoffe dürfte von einem Frucht- u. Vanillenauszuge herrühren.

IV. *Branntweinschärfe von Stephan-Schwerin.* 1 l enthielt 4,0 g Extrakt mit 0,08 g Asche; Alkoholgehalt 98 Vol.%. Die Farbe (rotgelb) der Fl. und namentlich die Wirkung der letzteren auf die Respirationsorgane stellten es auſser Zweifel, daſs das Präparat aus einem alkoh. Auszuge von Capsicumfrüchten bestand. Das Extrakt

l. sich in Kali mit roter Farbe, der Farbstoff wird durch Säuren ausgeschieden. Konz. H_2SO_4 färbt das Extrakt zuerst blau, dann olivengrün u. schliefslich rotviolett. Extrakte von Capsicum annuum u. baccatum zeigten ein gleiches Verhalten.

V. *Branntweinbasis von Eduard Büttner-Leipzig* (Branntweinverstärkungsmittel). D^{15}.0,9. 1 l enthielt:

3,00 g Tannin	1,20 g Ameisensäureäthylester
3,60 g Glycerin	16,50 g Essigsäureäthylester
6,67 g freie Weinsäure	3,12 g Buttersäureäthylester
1,87 g „ Ameisensäure	15,00 g Essigsäureamylester
22,80 g „ Essigsäure	Capsicumtinktur

Spuren Zucker und Weinbeeröl. 15,60 g Extrakt und 0,06 g Asche. Alkoholgehalt 63 Vol.%.

VI. *Kornbranntweinessenz von Louis Maul-Berlin.* D^{17}.0,921. 1 l enthält: 0,65 g Essigsäure-, Buttersäure-(Ester), 0,16 g Weinbeeröl. 6,14 g Extrakt mit: 0,75 g Traubenzucker, 4,25 g Rohrzucker, 1,14 g harzartiges Extrakt (in Ä. l.), 0,11 g Asche. Alkoholgehalt 56,7 Vol.% inkl. 24,8 Vol.% Fuselöl. Wahrscheinlich hat Kornfuselöl zur Bereitung Verwendung gefunden u. enthält die Essenz einen alkoh. Auszug von Gewürzen und Harzen, Fe_2Cl_6 rief Gerbsäurereaktion hervor.

VII. *Nordhäuser Korngrundstoff von Louis Maul-Berlin.* D^{17}.0,968. 1 l ergab 0,44 g freie Buttersäure mit Spuren Ameisensäure, 0,40 g Buttersäureester, 9,53 g Extrakt enthaltend: 3,24 g Traubenzucker, 0,23 g Asche, 6,29 g vegetabilisches Extrakt. — Alkoholgehalt 30,3 Vol.% inkl. 0,2 Vol.% Fuselöl. Es scheint Guillajarinde, ferner auch ein Gewürznelkenauszug und weifses Caneel verwendet worden zu sein.

VIII. *Nordhäuser Kornwürze von Delvendahl u. Küntzel-Berlin.* D^{17}.0,983. 1 l enthält:

0,068 g freie Ameisensäure	0,640 g Essigsäureäthylester
0,924 g „ Buttersäure	0,130 g Ameisensäureester

89,50 g Extrakt, enthaltend 52,5 g Traubenzucker und 1,68 g Asche. — Alkoholgehalt 40 Vol.% inkl. 0,32 Vol.% Fuselöl. Es scheint ein Johannisbrot (Ceratonica siliqua)-Auszug, sowie Guillajarinde Verwendung gefunden zu haben. (AGes. **6**. 294—303.) PROSKAUER.

Ernst Kramer, *Das Umschlagen des Weines.* Der Wein ist nicht nur der Einw. einiger Hefepilze ausgesetzt, sondern es gelangen in denselben auch anderweite Mikroorganismen, welche zahlreiche Veränderungen hervorrufen können. So z. B. der Weinkahm Saccharomyces Mykoderma, der Essigpilz Mykoderma aceti etc., wodurch Veränderungen sehr verschiedener Natur hervorgerufen werden können. Eine der gefürchtetsten Veränderungen im Weine ist jedoch jene Erscheinung, welche man gewöhnlich „das Umschlagen" nennt, wobei der Wein trübe u. in eine widerwärtige Fl. verwandelt wird. Man hat es in einem solchen Falle mit einer förmlichen Fäulnis zu thun, welche durch die massenhafte Entwickelung von Bakterien bewirkt wird. Diese Fäulnis tritt aufserordentlich häufig in den südlichen Weingebieten auf, wo wahrscheinlich der gröfsere Eiweifsgehalt der Weine, die mangelhafte Behandlung derselben, die höhere Temperatur etc. die rasche Vermehrung der Bakterien fördern. Infolge dieses Umschlagens des Weines gehen in manchen Jahren Tausende von Hektolitern zu grunde, wobei erwähnt wird, dafs infolge des Genusses umgeschlagener Weine häufig Erkrankungen vorkommen.

Die Unterss., welche Vf. über die faule Gärung des Weines angestellt hat, führten zu dem Ergebnisse, dafs sich eine ganze Reihe von Bakterienarten daran beteiligen. Als am häufigsten u. regelmäfsigsten auftretend, führt Vf. verschiedene Formen von Bacillus saprogenes vini u. zwei Formen Mikrococcus saprogenes vini an u. beschreibt

dieselben nach ihrem Aussehen u. ihren Gröſsenverhältnissen. Alle diese Bakterien sind gelatineverflüssigend u. aerob. Bei der faulen Gärung des Weines sind mehrere Zersetzungsstadien zu beobachten. Das erste Stadium oder die Einleitung wird durch die Spaltung der Eiweiſsstoffe des Weines bedingt, in den späteren Stadien erleiden in erster Linie die Weinsäure u. Äpfelsäure u. der Weinstein Zers. u. Überführung in andere Säuren der Fettkörpergruppe. Die Einleitung der faulen Gärung dürfte in folgender Weise vor sich gehen: das Eiweiſsmolekül wird durch die Lebensthätigkeit des Bacillus saprogenes vini I u. II (u. vielleicht auch durch andere Bacillen) in Amidoderivate der Fettreihe, N-haltige Körper aus der aromatischen Gruppe, peptonartige Reste etc. gespalten. Nun werden aber die ersten Zersetzungsprodd. rasch weiter zerlegt, so daſs sie wenig bemerkbar werden. So werden die Amidosäuren in NH_3 u. flüchtige Fettsäuren zerlegt, von denen die letzteren unter Freiwerden von CO_2 u. H gespalten werden. Für diese Auffassung spricht sehr deutlich der Umstand, daſs zu Beginn der faulen Gährung des Weines in geringer Menge Fettsäuren, sowie auch CO_2, NH_3 und H auftreten. Auch kann in solchen Weinen Tyrosin u. dergl. nachgewiesen werden.

Bei der faulen Gärung des Weines treten folgende Fettsäuren auf: Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Butter- u. Milchsäure, ferner Propion- u. Tartronsäure, vielleicht auch Capronsäure. Es ist nicht zu bezweifeln, daſs geringe Mengen dieser Säuren vom Eiweiſsmolekül bei der Einleitung der faulen Gärung abgespalten werden, doch kann man mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, daſs der gröſste Teil dieser Säuren primäre und sekundäre Zersetzungsprodd. der Weinsäure u. der Äpfelsäure, sowie des Weinsteins sind, u. auf von den Bakterien bedingte Oxydations- u. Reduktionsprozesse zurückzuführen ist. Als primäre Zersetzungsprodd. dürften die Ameisensäure, Buttersäure, Bernsteinsäure u. Milchsäure aufzufassen sein. Die Essigsäure u. Propionsäure dürften wieder durch die Thätigkeit spezieller Bakterien aus der Bernsteinsäure u. Milchsäure hervorgehen. Die Tartronsäure könnte als ein Oxydationsprod. des Glycerins aufgefaſst werden. Welche von den angeführten Bakterien sich an den einzelnen Prozessen beteiligen, bleibt noch eine offene Frage. Daſs durch die von den Bakterien hervorgerufenen Oxydations- und Reduktionsvorgänge auch die Farbstoffe u. das Tannin Zers. erleiden, ist leicht begreiflich. (LVSt. **37**. 325—45; Sep. v. Vf.) SACHSSE.

A. Rommier, *Das Bouquet der Weine und Branntweine.* In einer früheren Mitteilung (**89**. II. 271) hat Vf. gezeigt, daſs man durch geringen Zusatz ellipsoidaler Hefen von fremden Trauben, dem Weine ein nach der Art der Hefe verschiedenes Bouquet verleihen kann. Er führt jetzt anderweite Beobachtungen an, welche diese Erfahrung bestätigen. Um weiter zu sehen, ob die Riechstoffe, welche von den verschiedenen ellipsoidalen Hefen in den durch sie in Gärung versetzten zuckerhaltigen Fll. hervorgebracht werden, auch in den A. übergehen, lieſs Vf. Zuckerwasser, mit den nötigen Mineralsalzen versehen, mit vier verschiedenen Hefen verschiedener Herkunft gären u. destillierte den A. ab. Es wurden vier verschiedene Alkohole von verschiedenem Geruche erhalten. (Cr. **110**. 1039—41. [19/5.*].) SACHSSE.

Georges Jacquemin, *Das Bouquet der gegorenen Getränke.* Vf. hat früher (**88**. 666) gezeigt, daſs man mittels Saccharomyces ellipsoideus Gerstenwein bereiten könne, in Übereinstimmung mit der Anschauung PASTEUR's, daſs der Geschmack u. die Eigenschaften des Weines zum groſsen Teile von der Hefe abhängen, welche die Gärung bewirkt. Vf. hat nun diese Unterss. fortgesetzt u. gefunden, daſs Gerstenwein der mit den den Trauben von Beaune, Chablis u. Riquewyhr (Elsaſs) eigentümlichen Hefen erzeugt worden ist, auch das charakteristische Bouquet dieser Weinsorten besitzt. (Cr. **110**. 1140—42. [2/6.*].) SACHSSE.

P. Carles, *Künstliches Färbemittel aus Trauben.* Zur künstlichen Färbung von

Weinen nimmt man neuerdings Traubenextrakt. Der natürliche Farbstoff der Trauben besteht aus drei Pigmenten: einem blauen, roten u. gelben. Alle drei sind im Weine, wie in einer mit mäfsigem Alkoholzusatz versehenen Zuckerlösung l. Unter gewöhnlichen Verhältnissen aber ist das blaue Pigment nur im Weine wl. und geht in die Hefe über, dagegen ist es ll. in A. und stark alkoh. Fll. und rötet sich unter dem Einfluſs von Säuren. Wenn man also die frische Hefe mit einem Weinsäure enthaltenden A. behandelt, so ist dieser Extrakt rot und erteilt, zu Weifswein hinzugesetzt, diesem bald eine Weinfärbung. Eine solche Färbung ist aber nicht haltbar, denn schliefslich trübt sich der Wein und entfärbt sich endlich. (JPCh. [5.] **21.** 589—90. 1/6.) PROSKAUER.

E. List, *Rechtsdrehende Weine.* Vf. erhielt fünf Weinproben zur Unters., welche schon von anderer Seite untersucht u. als mit Stärkezucker vergoren erklärt worden waren, weil ihre polarimetrische Unters. direkt + 0,3° u. 0,5° W. u. ihr Alkoholauszug (nach NESSLER) bis über + 3,00° ergeben hatte. Die Verwendung von Stärkezucker war aus verschiedenen Gründen nicht leicht anzunehmen. Von anderer Seite ist überdies gefunden, dafs die Rechtsdrehung der Weine nicht von den Dextrinen des Stärkezuckers herrühren könne, da sie verschwindet, wenn die Weine aufs neue mit Hefe versetzt werden. Auch bei den vom Vf. untersuchten Weinen verschwand die Rechtsdrehung meist vollständig oder verminderte sich wenigstens bei längerem Stehen über kräftiger Hefe. Die rechtsdrehende Substanz ist somit, wie Vf. schliefst, eine schwer vergärbare Dextrose, wie sie von E. v. RAUMER im Naturhonige aufgefunden worden ist, die bei mangelnder Energie der Hefe unverändert bleibt oder sich nur sehr langsam ändert, u. die erst vollständig vergärt, wenn gröfsere Mengen frischer Hefe darauf einwirken. Interessant ist, dafs auch griechischer Sekt, der häufig zur Verbesserung saurer Moste Verwendung findet, den Weinen diese Eigenschaft verleiht, u. Vf. hält es für möglich, dafs der Sekt diese Wirkung einer in seiner Heimat schon zugesetzten Honigmenge verdankt. Vf. rät, jeden optisch aktiven Wein erst mit frischer Hefe vergären zu lassen, ehe die von der Reichskommission vorgeschriebene Prüfung des Weines auf Stärkezucker vorgenommen wird. Ist die beobachtete Rechtsdrehung eine geringe, 0,2—0,3° W., so wird der Wein am besten auf $^1/_3$ seines Volums eingedampft und dann mit Hefe versetzt. Der so gewonnene Wein vergärt leichter u. rascher. Eine Rechtsdrehung des Weines, eine auch sehr starke Rechtsdrehung des Alkoholauszuges nach NESSLER (da ja die schwer vergärbare Dextrose in den Auszug übergeht) genügt nicht mehr, einen Wein als mit Stärkezucker versetzt zu erklären. (ChZ. **14.** 804—5. 18/6.) SACHSSE.

H. Elion, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung von Würze und Bier.* Die Extraktbestimmung erfolgte durch Eindampfen im trockenen Luftstrome von sehr geringer Dichte bei 97°. Der dazu dienende Apparat ist ein horizontaler Cylinder mit Mantel u. wird durch eine Wasserstrahlluftpumpe evakuiert. Die Erhitzung erfolgt durch kochendes W. oder Dampf. Die eintretende Luft wird über H_2SO_4 getrocknet. Bei der Extraktbestimmung im Biere wird zuerst auf 250 mm evakuiert u. ungetrocknete Luft zugelassen; nach Verdunstung des meisten W. wird auf 35 bis 45 mm leer gepumpt. Um nachzuweisen, ob unter diesen Bedingungen eine Zers. des Extraktes eintritt, wurde eine Zuckerbestimmung in getrockneter u. ungetrockneter Würze u. Bier nach Inversion mit HCl nach der ALLIHN'schen Methode vorgenommen; dieselbe ergab bei Würze 0,984 g Dextrose nach dem Trocknen, gegen 0,995 g in 10 g der frischen Würze, bei Bier 0,143 g reduziertes Kupfer gegen 0,146 g für 10 g. Ferner war D. des entgeisteten u. wieder aufgefüllten Bieres 1,0231 bei 5,61% Extrakt, D. der nach dem Trocknen auf das alte Volum aufgefüllten Fl. 1,0229. Ob dadurch eine Zers. sicher nachgewiesen ist, bleibt unentschieden. Jedenfalls hat das Trocknen bei 97° Vorzüge vor dem Trocknen bei niedrigeren Tempe-

raturen im Vakuum, weil im letzteren Falle Krystallwasser nicht nur bei der Maltose, sondern auch bei den übrigen Extraktbestandteilen zurückbleibt. Für je 1 g Trockenextrakt in 100 ccm Würze erhöht sich D_{15}^{15}. um 397,0—401,8 Einheiten der fünften Dezimale, und die Gröfse des Faktors richtet sich nach dem Extraktgehalte der Würze, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Extrakt in 100 ccm Würze bei 15°	Faktor	Berechnetes D_{15}^{15}.
25	397,0	1,099 25
20	398,0	1,079 60
15	399,0	1,059 85
10	400,0	1,040 00
5	401,0	1,020 05
1	401,8	1,004 018.

Für die dazwischen liegenden Gehalte an Würze ergiebt sich die Gröfse des Faktors durch Interpolation. Auf Grund der Formel hat Vf. Tabellen für die Beziehungen von D_{15}^{15}. zu dem Extraktgehalte in 100 ccm u. in 100 g Würze aufgestellt u. Kontrollbestimmungen mit gehopfter Würze u. mit entgeistetem Biere angegeben, bei denen die Differenzen des berechneten gegen den gefundenen Extraktgehalt durchweg geringer, als 0,1 g für 100 ccm sind. (ZAng. 1890. 291—93 u. 294 bis 298. April. Rotterdam. Heineken. Brauereiges.) BODLÄNDER.

H. Elion, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung von Würze und Bier.* (Fortsetzung). Die Bestimmung der Maltose in Würze und Bier aus der Reduktion FEHLING'scher Lsg. ist fehlerhaft, weil auch nach vollständig beendeter Gärung noch Stoffe in der Lsg. zurückbleiben, die FEHLING'sche Lsg. reduzieren, aber keine Maltose sind. Dafs bei beendeter Gärung alle Maltose aus der Lsg. verschwunden ist, wurde bewiesen, indem von zwei Kölbchen mit gleichen Mengen Würze dem einen noch eine bestimmte Menge Maltose zugefügt wurde u. beide der Gärung unterworfen wurden; nach beendeter Gärung war der unvergorene Rückstand in beiden Fällen der nämliche. Andererseits wird nur die Maltose vergoren, was daraus hervorgeht, dafs der Maltosegehalt mehrerer Würzen, vor u. nach der Vergärung nach vier verschiedenen Methoden untersucht, der nämliche war. Die auf Maltose umgerechnete Differenz von D., die Differenz des Extraktes, der gewichtsanalytisch mit FEHLING'scher Lsg. bestimmten Maltose u. des mit verd. HCl gebildeten, nach ALLIHN bestimmten Dextrins in der Würze vor u. nach der Vergärung ergab dieselbe Zahl. Am zuverlässigsten ist die Bestimmung der Maltose aus der Extraktdifferenz. Dieselbe läfst sich auch bei Bier ausführen, u. zwar am besten, indem man dasselbe steriliisiert u. mit rein kultivierter Hefe impft. Die so erhaltene Menge der wirklichen Maltose im Biere ist wesentlich von derjenigen verschieden, die man aus der Bestimmung der Reduktion erhält. Da die Menge der Maltose ceteris paribus einen gewissen Einfluſs auf die Haltbarkeit des Bieres ausübt, so ist es von Wichtigkeit, die Maltose im Biere genau zu bestimmen, was eben nur durch die Extraktdifferenz vor u. nach der Vergärung möglich ist. Das bei der Bestimmung mittels FEHLING'scher Lsg. gesammelte Cu_2O enthält oft organische Substanz; wenn man diese durch Glühen entfernt u. das Kupfer als CuO wägt, so erhält man ungenaue Werte, weil die Oxydation zu CuO unvollkommen ist. Konstante Zahlen erhält man durch Oxydation im Luftstrome u. darauf folgende Reduktion zu Kupfer. Die vollständigste Umwandlung in Dextrose erreicht man, wenn man eine 1,5%ige Extraktlsg. mit $^1/_{20}$ Volum HCl, D. 1,19, drei Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt. (ZAng. 1890. 321—26. Rotterdam. Lab. der Heineken Brauereiges.) BODL.

J. Effront, *Wirkung der Mineralsäuren auf die Saccharifikation durch Malz*

und auf die Gärung der stärkehaltigen Stoffe. Die Einwirkung der Diastase auf Stärke wird erheblich beeinträchtigt durch die bei der Verzuckerung sich bildende Milchsäure u. Buttersäure. Eine Zufügung von Mineralsäuren verhindert das Auftreten der Milchsäure- u. Buttersäuregärung, u. namentlich vermag die *Flufssäure* diese Gärungen zu unterdrücken; sie wirkt dabei schon in Mengen, die erheblich kleiner sind, als die für den gleichen Zweck nötigen Mengen HCl u. H_2SO_4. Die günstige Wirk., die die Flufssäure dadurch auf die Verzuckerung der Stärke ausübt, tritt noch mehr hervor, wenn man nicht bei 50—60° der Temperatur der ersten Periode der Verzuckerung in der Industrie, sondern bei 30° Diastase auf die Stärke einwirken läfst, also bei der Temperatur, bei welcher sich in der Industrie die alkoh. Gärung u. zugleich die Verzuckerung des Restes der Stärke vollzieht. Es gelingt hier, bei Anwendung von 10 mg HF auf 100 ccm Fl. die Verzuckerung so weit zu führen, dafs 93,12% der Kohlehydrate aus Maltose bestehen. Bei Anwendung von HCl war das Maximum der erhaltenen Maltose 75,4%, bei Anwendung von H_2SO_4 76,4%, in Abwesenheit von Mineralsäuren 74,10%. Diese Resultate wurden bei Verzuckerung von reiner Stärke erhalten. Bei der Verzuckerung von Maiswürze mit Malzaufgufs zeigte sich, dafs die lösende Wirk. der Diastase mit der Menge der zugefügten HF zunimmt, u. dafs mit der Zunahme des Gehaltes der Fl. an Maltose auch die Menge der gelösten Substanz überhaupt zunimmt. Bei 10 ccm HF auf 100 ccm Würze wurde bei 30° nach drei Tagen eine Würze mit 11,19% Trockensubstanz u. 8,35% Maltose u. 1,27% Dextrin erhalten; es hatten also 100 g Stärke 86,79% Maltose u. 11,21% Dextrin geliefert. Es gelang sogar, unter Anwendung einer gewissen (nicht angegebenen) Menge HF aus 9 kg Mais u. einem Aufgusse von 3 g Grünmalz ein Prod. darzustellen, welches 4% Dextrin auf 96% Maltose enthielt. (Wird fortgesetzt.) (Msc. [4.] **4**. 449—62. Brüssel. Lab. der Maltosegesellschaft.) BODLÄNDER.

James O'Sullivan, *Einfluſs der Keimung auf die Bestandteile der Gerste.* Der Rohrzucker vermehrt sich während der Keimung beträchtlich, trotzdem dafs viel davon invertiert u. dann zu anderen Zwecken verbraucht wird. Das invertierende Ferment findet sich namentlich in den Würzelchen u. in dem Keimende des Korns, ist aber nicht l., so dafs die Würzelchen in Berührung mit Zuckerlsg. invertierend wirken, nicht aber das Extrakt der Würzelchen (im Gegensatze zu Hefe, aus welcher das Invertin leicht ausgezogen wird). Die Menge der Dextrose in gekeimter Gerste ist immer gröfser als die der Lävulose, weil entweder die Dextrose schneller verbraucht wird, oder weil aufser aus Rohrzucker Dextrose auch noch von anderen Kohlehydraten gebildet wird. Fett wird während der Keimung verbraucht. Stärke wird in Maltose verwandelt, Dextrin ist in gekeimter Gerste nicht vorhanden, das Endosperm enthält Diastase. (Transactions of the Labor. Club. **3**. 102—15. März.) SACHSSE.

A. Hagen-Schow, *Reine Hefe und Gärung.* Vf. bespricht in einem Vortrage die Reform des Brauereigewerbes durch Einführung der Hefereinzucht, namentlich auch mit in bezug auf die in England gebräuchliche Obergärung. (Transaction of the Labor. Club. **3**. 122—30. Mai.) SACHSSE.

Alfred Jörgensen, *Behandlung der Würze mittels der Zentrifuge.* Vf. teilt weitere Erfahrungen mit, die man in verschiedenen Brauereien mit der von AXEL BERGH konstruierten Würzezentrifuge (vgl. **90**. I. 844) gemacht hat. Als Hauptresultat stellte sich folgendes heraus: Man kann mittels der Zentrifuge u. eines geschlossenen Kühlapparates die ganze Würzemenge, unter Vermeidung der Trubsäcke, steril in den Keller bringen. Die Zentrifuge vermag die Würze einer nach den Verhältnissen passenden Lüftung zu unterwerfen, indem sie eine intensive Lüftung bei einer bestimmten erwünschten Temperatur bewerkstelligt. Die Gärungen der zentrifugierten Würzen verlaufen sehr regelmäfsig. Unter schwierigen Klärungsverhält-

nissen giebt die heifs zentrifugierte (gelüftete) Würze ein schneller klärendes Bier als die nicht zentrifugierte. Die in der heifs zentrifugierten (gelüfteten) Würze entwickelte Hefe giebt nach allen bisherigen Erfahrungen eine schnellere Klärung, auch in den folgenden Gärungen, u. auch in nicht heifs gelüfteter Würze. Nach Beurteilung von verschiedenen Kennern kann festgestellt werden, dafs das Bier aus zentrifugierter Würze dem gewöhnlichen Biere im Geschmack wenigstens nicht nachsteht. (ZBr. **13**. 241—48. 13/6.) SACHSSE.

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Einige Betrachtungen über die chemischen Vorgänge beim Bleichen.* Wenn bei dem Bleichen mit Chlorkalk das Chlor nur eine indirekte Rolle spielen würde, dergestalt, dafs der Chlorkalk nur seinen Sauerstoff abgiebt, so müfste in der erschöpften Lsg. aller vorher an Cl_2O gebundene Kalk als Chlorcalcium enthalten sein. In Wirklichkeit ist aber darin ein Teil der Base nicht an Chlor gebunden; in der Lsg. ist ein Defizit an Chlor enthalten. Die Menge der nicht als Chloride in der erschöpften Lsg. enthaltenen Basen ist bei Anwendung von Chlorkalk am gröfsten; annähernd eben so grofs, wenn man zum Bleichen eine durch Umsetzung von Natronlauge mit Chlorkalk erhaltene Lsg. von Natriumhypochlorit anwendet, sehr viel kleiner, wenn man mit Magnesiumhypochlorit arbeitet, welches auf analogem Wege dargestellt ist, und fast gleich Null bei Magnesiumhypochlorit, welches durch Elektrolyse von $MgCl_2$ entsteht. Das nicht an die Basen gebundene Chlor bildet Substitutionsprodd. mit den nicht aus Cellulose bestehenden Teilen der Pflanzenfaser; diese sind durch ihren Ketonsauerstoff zur Aufnahme und festen Bindung von Chlor befähigt und erhalten durch die Chlorierung einen sauren Charakter, der sie zur Bindung eines Teils der freien Basen befähigt. Das Zurückhalten von Chlor durch die gut ausgewaschene Faser ist ein für die Praxis sehr bedeutsamer Faktor. Durch die bei Anwendung von Hypochloriten eintretende Chlorierung von Bestandteilen der Faser unterscheidet sich diese Art des Bleichens wesentlich von denen, bei welchen, wie z. B. bei Anwendung von Permanganat, nur Oxydation und Hydrolyse stattfindet. Um den Bleichprozefs gut u. zweckmäfsig durchzuführen, ist der Faktor der Chlorierung zu berücksichtigen u. zu untersuchen, wie weit derselbe von der Natur und Menge der Basen und von der Temperatur abhängig ist. — Zur Bestimmung der freien Basen in den Hypochloriten zerstörten Vff. die unterchlorige Säure durch Erhitzen mit einem Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd. Das Verhältnis des freien Ätzkalkes zum Calciumhypochlorit ist bei Darst. verschieden konz. Lagg. desselben Chlorkalks der Konzentration umgekehrt proportional, die in der Volumeinheit enthaltene Menge freien Ätzkalks also bei allen Konzentrationen die gleiche. (JSI. **9**. 450—53; London Section. [5/5.*].) BODLÄNDER.

S. Monnet, *Neuer Farbstoff, das Cyclamin.* Man erhält die Verb., indem man Dichlorofluoresceïn mit W. u. Schwefelnatrium erhitzt. Das erhaltene Thiodichlorofluoresceïn mit Jod u. A. erhitzt, giebt einen Körper, dessen Na-Salz das Cyclamin liefert. RIBAN macht zu diesen Ausführungen des Vf. die sehr richtige Bemerkung, dafs der Name Cyclamin bereits an das aus Cyclamen europaeum dargestellte Glykosid vergeben sei (vgl. z. B. **86**. 90. 836; **87**. 1397). (BPar. [3.] **3**. 676. [25/4.*].) SACHSSE.

Rob. Gasch, *Über einen violetten Farbstoff aus Gasreinigungsmasse oder Leuchtgas.* Vf. macht auf einen violetten Farbstoff aufmerksam, welcher weit ausgiebiger als Pariser Blau ist und wegen seines festen Anhaftens an der Pflanzenfaser besonders für die Papierfabrikation wertvoll sein dürfte. 1. Aus *Leuchtgas* erhält man den Farbstoff am reichlichsten und bequemsten, wenn man Leuchtgas zwischen den Reinigern und dem Gasbehältereingangssyphon entnimmt, und durch eine alk. FeO-Lsg. hindurchsaugt, in der filtrierten, angesäuerten Lsg. das Ferrocyan durch $ZnSO_4$ oder durch $FeSO_4$ ausfällt und filtriert. Das Filtrat giebt dann mit verd. anzu-

wendenden Fe_2O_3-Lsgg. den violetten Farbstoff, bevor die Rhodanreaktionen eintritt. Enthält die Lsg. nur wenig von dem Violett, so tritt zuert die Rhodanreaktion ein, die sich später in Violett umsetzt. Der Farbstoff hat den Charakter des in W. l. Pariser Blaus, ist gallertartig und setzt sich nicht ab, wenn die Lsg. durch vorstehende Operation verd. wurde. In letzterem Falle salzt man ihn durch NaCl u. s. w. aus. Vf. zieht diese Scheidung des Ferrocyans vom Violett der MAHLA'schen, fraktionierte Fällung mit FeO-Lsgg. (D. 1889. 313), vor, da man leicht ein Gemisch von Pariserblau und Violett erhält.

2. Aus *Gasreinigungsmasse*. Man extrahiert reichhaltige M. in einem Petrolfasse, das einen doppelt durchlöcherten Boden hat, auf welchem Stroh locker liegt, entweder mit verd. Natron oder stärkerer NH_3-Lauge, und fällt in der abgezogenen, filtrierten u. angesäuerten Lauge das Ferrocyan mit $ZnSO_4$ oder $FeSO_4$ (im letzteren Falle so lange, bis ein ganz weifser Nd. fällt). Darauf läfst man absetzen, versetzt die abgezogene oder abfiltrierte Fl. mit Fe_2O_3-Lsg., wodurch das Violett fällt. Bei dieser Fällung setzt sich der mit $FeSO_4$ gefällte Nd., selbst bei Überschufs von Ferrocyan, schnell genug ab, weshalb man bald weiterfällen kann, während dies der durch Fe_2O_3-Lsgg. gefällte dunkelblaue Nd. nicht thut. — Ein wss. Auszug der Reinigungsmasse kann dieses Violett und Pariserblau nur dann geben, wenn die M. noch nicht lange an der Luft gelegen hat, also freies NH_3 enthält. Selten reicht letzteres aus, um beide Ferrocyanverbindungen zu lösen. Nach J. A. MÜLLER **87**. 1220; **89**. II. 21) hat das aus dem Violett dargestellte K-Salz die Zusammensetzung $K_3Fe(CN)_5CO + 3^1/_2H_2O$, nach MAHLA: $K_3Fe(CN)_5$. Vf. versuchte, aus Ferrocyankalium das Carbonylferrocyankalium und aus letzterem das erstere darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Vf. erhielt aus dem Violett einen intensiv rotvioletten Farbstoff, so dafs er vermutet, es liege im Violett ein Gemisch einer roten und blauen Cyanverbindung vor, oder wenigstens, dafs sich das Violett in Rot umwandeln lasse. Vf. fordert zur Lösung der Frage auf. (Gas. **33**. 304—6.) HEFELMANN.

W. Herzberg, *Adansonia-Papier*. Der Bast, insbesondere die Fasern der Rinde des Affenbrotbaumes, Adansonia digitata, soll in England als Rohstoff der Papierfabrikation verarbeitet werden. In Niederkaufungen bei Kassel sind Verss. mit Adansoniarinde angestellt worden, welche 35—36% reine Faser ergaben. Vf. ist der Ansicht, dafs Adansoniafaser wegen ihrer aufserordentlichen Feinheit u. Verfilzungsfähigkeit hinter der Papiermaulbeerbaumfaser nicht zurücksteht. Adansoniabast hinterläfst 17,47%, Papier aus Adansoniabast 5,35% Asche; auffallend ist der hohe CaO-Gehalt (49,99—52,89%) u. der niedrige SiO_2-(0,22—4,30%) u. P_2O_5-Gehalt (0,54—2,97%) der Asche. Unt. Mikr. ist die Faser in ihrem ganzen Aufbau der japanischen Gampifaser (Wickströmia canescens) und der Jutefaser sehr ähnlich. Die Länge der Bastzellen schwankt von 2,8—5,0 mm u. beträgt im Mittel 4,2 mm. Im fertigen Papiere finden sich, wohl infolge unzureichender mechanischer Reinigung, braune Flecke, die aus Gruppen stark verkieselter Zellen bestehen. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Kupferoxydammoniak. Die Faser quillt stark auf u. zeigt teilweise ein sehr schön perlschnurartiges Aussehen. Der Innenschlauch löst sich langsamer auf, spitzt sich hierbei meist scharf aus u. zeigt oft morgensternartige Bildungen. (Zur *Darst. von Kupferoxydammoniak* empfiehlt Vf., Kupferabfälle mit NH_3 zu übergiefsen und 24 Stunden stehen zu lassen; die Lsg. ist gebrauchsfertig u. widerstandsfähiger als die auf andere Weise dargest.) Mit CrO_3 giebt Adansoniafaser ähnliche Erscheinungen wie Leinenfaser, Vf. legt der Rk. jedoch keinen entscheidenden Wert bei. (MTBerl. 1890. 82—89.) HEFELMANN.

W. Herzberg, *Aschengehalt verschiedener Papierrohstoffe*. Aus Interessentenkreisen war im vorigen Jahre der Wunsch rege geworden, den zulässigen Aschegehalt bei Papieren der Stoffklasse I von 2% auf mindestens 3% zu erhöhen. Vf. hat die

Berechtigung dieses Wunsches durch Ermittelung des Aschengehaltes von Papierrohstoffen (Lumpen, Halbstoffe, Cellulose u. Holzschliff) einer eingehenden Prüfung unterworfen u. gefunden, dafs sich der mittlere Aschengehalt der reinen Rohstoffe, Halbzeuge, Cellulose u. des Holzschliffes dem Werte 1,0 nähert u. daher die aus diesen dargst. Papiere selten mehr als 2% Asche aufweisen werden. Der mittlere Aschengehalt der Lumpen stellte sich auf 3,06%, der anderweitiger Rohstoffe auf 1,11%, derjenige der Halbzeuge auf 0,74% u. derjenige der Zellstoffe u. des Holzschliffes auf 0,94%. Der ungewöhnlich hohe Aschengehalt einiger Lumpen, den Vf. durch Verunreinigung oder Beschwerung zu erklären sucht, geht grofsenteils beim Verarbeiten verloren. — Eine Erhöhung des zulässigen Aschegehaltes von 2% auf 3% bei Stoffklasse I hält Vf. auf Grund seiner Ermittelungen nicht für geboten. („Gute" Halbwolle hatte nach dem Vf. 9,70% Asche; dieselbe zeigt selten mehr als 1,2% Asche. Der Ref.) (MTBerl. 1890. 89—92.) HEFELMANN.

H. Tauss, *Verhalten von Holz und Cellulose gegen erhöhte Temperatur und erhöhten Druck bei Gegenwart von Natronlauge.* Vf. hatte früher (**89**. II. 444) dargethan, dafs destilliertes W. für sich allein im Stande ist, ganz beträchtliche Mengen von Holzsubstanz zu lösen. Unter denselben Bedingungen arbeitete Vf. nunmehr mit verd. Alkalien, um die Verhältnisse bei der Cellulosefabrikation aus Holz durch Kochen mit Natronlauge wenigstens teilweise aufzuklären, welche bekanntlich bisher nicht erforscht waren. Vf. stellte zunächst Verss. mit einem Gehalte der alkal. Fl. an NaOH an, welcher in der Natroncellulosepraxis am häufigsten benutzt wird, dehnte die Unterss. jedoch weiterhin auch auf mehr verd. u. mehr konz. Laugen aus. Die Kochungen dauerten stets 3 Stdn., wurden jeweilig auch mit frischer Lauge bei derselben Substanz wiederholt. Das Kochen bei gewöhnlichem Drucke geschah in Glaskolben am Rückflufskühler, bei höherem Drucke im MÜNCKE'schen Digestor mit Eiseneinsatz. Die Lagg. liefs Vf. absetzen u. klären; die überstehende Fl. wurde in einen Literkolben abgezogen, die letzten Anteile mit dem Rückstande wurden verd. durch ein tariertes Filter filtriert, gewaschen, getrocknet u. gewogen. Das Filtrat wurde zu einem bestimmten Volum aufgefüllt u. die Filtrate untersucht 1. mittels FEHLING'scher Lsg. in der Kälte u. Wärme auf reduzierende Substanzen; 2. auf mit gleichem Volum A. fällbare Substanzen; 3. auf mit Säure fällbare Substanzen; 4. auf mit Ä. direkt extrahierbare Substanzen, u. 5. auf mit Ä. nach dem Ansäuern des Filtrates extrahierbare Substanzen. Als Material dienten schwedisches Filtrierpapier u. feine Späne aus weichem Holze (Fichtenholz), sowie aus hartem Holze (Buchenholz). Die Unterss., Auskochungen mit Cellulose u. Holz wurden angestellt: 1. bei gewöhnlichem Drucke u. erhöhter Temperatur mit Lauge vom D. 1,09, 8% NaOH; 2. bei 5 Atm. Druck u. entsprechender Temperatur mit derselben Lauge; 3. bei 10 Atm. Druck u. entsprechender Temperatur mit derselben Lauge; 4. bei gewöhnlichem Drucke u. erhöhter Temperatur mit Lauge vom D. 1,162, 14% NaOH; 5. bei 5 Atm. Druck etc. mit derselben Lauge; 6. bei gewöhnlichem Drucke etc. mit Lauge vom D. 1,043, 3% NaOH; 7. bei 5 atm. Druck etc. mit derselben Lauge; 8. bei 10 Atm. Druck etc. mit derselben Lauge. Die Ergebnisse sind kurz folgende:

Cellulose. Bei höherem Drucke u. höherer Temperatur wächst das Lösungsvermögen der alkal. Fll. Die Konz. der Lauge ist jedoch von gröfserem Einflusse. Durch 14%ige Lauge wurden bei 5 Atm. bereits $^3/_4$ der Cellulose, bei 5 Atm. durch 8%ige Lauge $^1/_2$ der Cellulose gel. Die Menge der mit A. u. Säure fällbaren Körper stieg proportional dem Drucke u. der Konz. der Lauge; FEHLING'sche Lsg. wurde nicht reduziert, das Ätherextrakt war minimal u. gab keine Rk. mit Phloroglucin u. HCl.

Weiches Holz. Wird leicht angegriffen, stärker bei Druckzunahme, am stärksten durch gröfsere Konz. der Lauge. Durch 14%ige Lauge bei 5 Atm. Druck wird es völlig, durch 3%ige bei 5 Atm. zur Hälfte gel. Die Lagg. geben erst bei 14%iger

Lauge u. höherem Drucke mit A. Fällungen, die nach Inversion mit verd. H_2SO_4 FEHLING'sche Lsg. reduzieren. Säure fällt braun gefärbte, humusartige Körper. Lsgg. selbst geben mit FEHLING'scher Lsg. keine Rk. Die sauren Atherextrakte geben gelbbraune Rückstände, die in einigen Fällen mit Phloroglucin u. HCl rote Färbungen liefern.

Hartes Holz. Verhalten fast genau so, wie bei weichem Holze. Durch 14%ige Lauge bei 5 Atm. wird fast alles, durch 3%ige Lauge über die Hälfte gel. In den Lsgg. finden sich durch A. fällbare Substanzen, am meisten bei gewöhnlichem Drucke u. konz. Lauge, bei höherem Drucke sinkt die Menge der fällbaren Körper. Säure fällt ebenfalls, je höher der Druck, je konzentrierter die Lauge, desto mehr. Lsgg. selbst reduzieren FEHLING'sche Lsg. nicht. Der saure Ätherextrakt hinterläßt gelblichen Rückstand, der in einzelnen Fällen mit Phloroglucin u. HCl rote Färbungen gab.

Bei Fichtenholz (54% Cellulose u. 46% Nichtcellulose) werden 40% bei dreist. Kochzeit durch 3%ige Lauge bei 2—3 Atm. gel. Bei wiederholter Kochung genügt bei 8%iger Lauge gewöhnlicher Druck. Bei Buchenholz (46% Cellulose u. 54% Nichtcellulose) werden 54% bei 3stünd. Kochzeit durch 3%ige Lauge bei 5 Atm., durch 8%ige Lauge bei 4—5 Atm., durch 14%ige Lauge bei 2—3 Atm. gel. Bei wiederholter Kochung genügt auch hier bei 8%iger Lauge gewöhnlicher Druck. In der Praxis wird höherer Druck zwecks mechanischer Auflockerung angewendet; die Ausbeute beträgt demgemäfs nur 30—35%. Die inkrustierenden Materien werden völlig zers.; zuckerähnliche Körper finden sich in den alkal. Fll. nicht, hie und da Holzgummi, besonders bei hartem Holze. Extrakte sind gering; die Farbrkk. derselben mit Phloroglucin u. HCl zu sporadisch, um sichere Anhaltspunkte zu ergeben. Die Nuancen sind rot, verschieden von den blauvioletten u. rotvioletten der wss. Auszüge aus Holz. Eine nähere Charakterisierung der durch Lauge gel. Substanzen ist dem Vf. nicht gelungen. (D. **276**. 411—28. Graz. Chem.-techn. Lab. Techn. Hochsch.)
HEFELMANN.

Kurt Barth, *Sulfitlauge.* Nach A. FRANK (Pap. 1885. 1671) besteht der Hauptteil des in den Sulfitcellulosekochern ausgeschiedenen Kalksalzes nicht aus Gips, sondern aus Calciummonosulfit. Sowohl beim Kochen von Sulfitlaugen unter gewöhnlichem, als auch unter dem bei der Sulfitstoffgewinnung gebräuchlichen Drucke findet eine starke Abscheidung von Monosulfit statt; ebenso auch beim Erhitzen von Sulfitlauge mit Holz, wobei die Abscheidung nach FRANK zum überwiegenden Teile aus Monosulfit, $CaSO_3 + 2H_2O$, besteht. Vf. hat Versuchsreihen darüber angestellt, unter welchen Bedingungen die Abscheidung des Calciummonosulfites aus Sulfitlauge bei gewöhnlichem Drucke u. ohne Ggw. von Holz erfolgt. Die Ergebnisse waren kurz folgende: 1. Eine Abscheidung des Calciummonosulfites findet erst in dem Momente statt, wo die Lauge die Zus. einer Lsg. von Calciumbisulfit zeigt, d. h. alle überschüssige SO_2 ausgetrieben ist. 2. Die Lauge über dem Nd. von Calciummonosulfit stellt stets und unabhängig von ihrer Konz. eine Lsg. von Calciumbisulfit dar. 3. Eine Oxydation von SO_2 zu SO_3, bez. $CaSO_3$ zu $CaSO_4$ findet beim Kochen von Sulfitlaugen ohne Holz unter gewöhnlichem Drucke nicht statt. (Pap. **15**. 667—68. Leipzig. HEFELMANN's Lab.)
HEFELMANN.

Adolf Renard, *Über das spezifische Gewicht der Harzöle und des Terpentinöles.* Harzöl u. Terpentinöl werden unter Angabe ihrer D. bei 15° verkauft. Um die bei anderen Temperaturen gefundenen Werte von D. auf D^{15}. reduzieren zu können, hat Vf. die Größe von C in der Gleichung $D^{15}. = D. \pm C\,t$ festgestellt, in der D. das spez. Gewicht bei einer Temperatur bedeutet, die um t° über oder unter 15° ist. Bei höherer Temperatur als 15° ist das Glied C t zu addieren bei niederer zu subtrahieren. Die Gleichung gilt für Temperaturen von 0°—50° bezogen auf W. von 4°. Es ist für:

	Harzöl				
	hell, erste Destillation	rektifiziert, zweite Destillation	grün	blau	Terpentinöl
D^{15}.	0,9823	0,9712	0,9901	0,9810	0,8690
C	0,000 64	0,000 65	0,000 65	0,000 70	0,000 789

(MSc. [4.] **4**. I. 469.) BODLÄNDER.

W. Borchers, *Enthaarung von Häuten in der Sohllederfabrikation.* Während man in Deutschland die sogenannten trockenen Wildhäute, eingeführte südamerikanische Rindviehhäute im getrockneten Zustande, durch Kälken unter Zusatz von Na_2S enthaart, unterwirft man dieselbe Sorte Häute in den Verein. Staaten Nordamerikas mit Vorliebe dem kalten Schwitzen. Für kräftigere Häute ist nach dem Vf. der Schwitzprozefs, für schwächere das Kälken empfehlenswerter. Vf. rügt es, dafs man in Deutschland den richtigen Zeitpunkt versäume, eine möglichst hohe Gewichtsausbeute an gutem Sohlleder zu erzielen u. diesen Fehler durch unnatürliche Füll- und Beschwerungsmittel wieder auszugleichen suche. In Buffalo, N.-Y., verwendet man nach nicht zu weit getriebenem Schwitzen stets frische, starke Äscher (2 Bushel = 70 l gebrannten Kalk auf 100 Häute gerechnet), in welchen die geweichten Häute in kurzen Pausen tüchtig bewegt werden. Die Kalkgruben sind aus diesem Grunde sehr geräumig. Die Häute werden in der einen Hälfte der Grube in der Kalkmilch aufgeschichtet, und die Fl. neben den Häuten wird kräftig gerührt. Von Zeit zu Zeit werden die Häute in die andere Seite der Grube umgeschichtet und bleiben nur 7 Stunden in einem solchen Äscher. Sie kommen nun eine Nacht lang in 42° warmes W. und sind dann in der Regel zum Enthaaren fertig. Wenn die Haare noch zu fest sitzen sollten, bekommen sie noch ein zweites Bad von mindestens 40°. Feste Textur u. gute Gewichtsausbeute werden auf diese Weise erzielt. Das Buffaloer Verfahren bringt weniger Kalk in die Haut, als die älteren Methoden, und das Auswaschen beginnt, bevor die nachteilige Wirkung des Überschusses auf wertvolle Stoffe zur Geltung kommen kann. Es giebt einer eben hinreichenden Menge Kalk Zeit, die zur Haarlockerung erforderliche Arbeit, aber auch nur diese, zu verrichten, während die in Deutschland noch immer ganz allgemein angewandte Methode drei- bis viertägigen Äscherns, aufser einer hinreichenden Menge, noch einem grofsen Überschusse an Kalk ebenso lange Zeit bietet, verlustbringend zu wirken. — Auch die Einrichtung amerikanischer Schwitzräume hält Vf. für vorteilhafter als die der deutschen Fabriken, welche letztere die Häute nicht so lange in der Schwitze liegen lassen, bis die Haarlockerung auf das zur Enthaarung nötige Mafs vorgeschritten ist, sondern dieselbe erst durch nachheriges Kälken zu erreichen suchen. (ZAng. **90**. 230—33.) HEFELMANN.

A. Villon, *Fabrikation entfärbter Gerbstoffe.* Die gerbstoffhaltigen Materialien werden methodisch im Kohlensäurestrome bei 80—90° ausgelaugt. Der erhaltene Saft zeigt je nach dem angewandten Materiale 4—8° B. Man läfst denselben erst bis auf gewöhnliche Temperatur abkühlen, dann erniedrigt man seine Temperatur auf +2°, indem man eine Schlange hineinstellt, durch welche von einer Eismaschine her kalte Fl. eintritt. Diese Temperatur wird $^1/_2$ Stunde erhalten, wobei sich die Extraktivsubstanzen u. das Tannin als in der Kälte unl. zu Boden setzen. Um diese Klärung vollständiger zu machen, setzt man 0,5% Zinksulfat hinzu. Man bestimmt das in dem Safte enthaltene Tannin u. berechnet daraus das Gewicht des ganzen Tannins in der einer Operation unterworfenen M. Auf 1 kg Tannin setzt man der Fl. 2,5 kg krystallisiertes reines Zinksulfat in seinem 5 fachen Gewichte W. gelöst hinzu. Dann leitet man Ammoniakgas in die Fl., wobei man für jedes kg gefundenes Tannin 2,5 kg Ammoniumsulfat mit Kalk zers. Der Überschufs des Ammoniaks geht nicht verloren, sondern wird aus dem ersten geschlossenen Gefäfse in ein

zweites geleitet. Indem nun das NH_3 das ZnO austreibt, verbindet sich dieses mit dem Tannin zu einem in neutraler oder ammoniakalischer Fl. unl. Tannat. Während der Einw. des NH_3 wird die Fl. im Sieden erhalten. Das durch eine Filterpresse gesammelte Tannat wird erst mit h. ammoniakal. W., dann mit ebensolchem k. u. endlich nur mit k. W. gewaschen. Nach dem Austritte aus der Filterpresse wird die Fl. mit Kalk zers., um das entwickelte Ammoniak weiter zu benutzen. Das Zinktannat wird in dem 5 fachen Vol. W. verteilt u. mit verd. Schwefelsäure zers. Um das Zinksulfat zu entfernen, fällt man mit Schwefelbarium bis zum Aufhören des Nd., filtriert u. gewinnt nun die Gerbstofflsg. im Filtrat fertig zum Gebrauche. Dieselbe zeigt 10—15° B. u. enthält 20—30% Tannin, frei von Extraktivstoffen u. wenig gefärbt. Der aus Schwefelzink u. Bariumsulfat bestehende Nd. wird mit verd. Schwefelsäure zers. Man gewinnt so wieder Zinksulfat u. Schwefelwasserstoff, die man verwendet, während das zurückbleibende Bariumsulfat, mit Kohle geglüht, wieder Schwefelbarium giebt. (BPar. [3.] **3**. 784—86.) SACHSSE.

Patente.

A. Regel, Schöningen, *Pasteurisierungsapparat für Bier.* In den beiden Cylindern C^1 u. C^2 bewegen sich die Kolben K^1 u. K^2, welche durch die um die Rollen D^1 u. D^2 laufende Kette B verbunden sind, so, daſs beim Einfliefsen des in Faſs F unter Luftdruck befindlichen Bieres nach C^1 das Bier aus C^2 austritt u. bei umgekehrter Bewegung der Kolben das Bier aus C^1 durch Rohr g nach C^2 übertritt. In

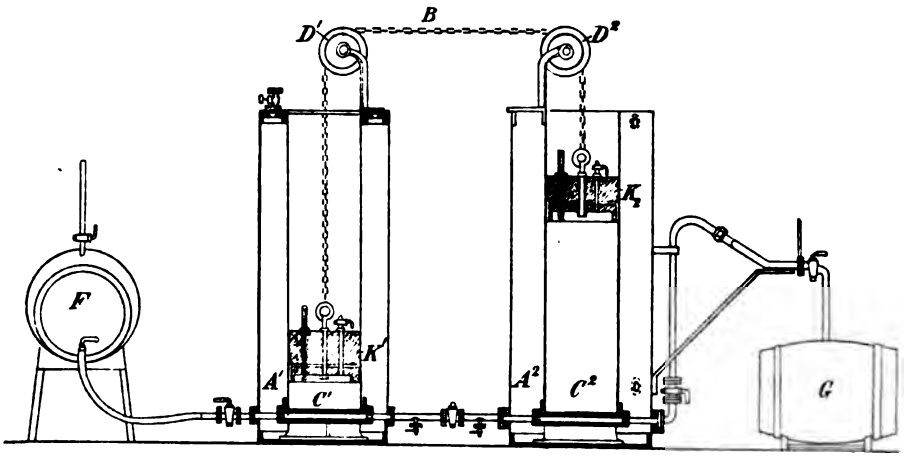


Fig. 14.

dem Cylinder C^1, welcher von einem das Erwärmungswasser aufnehmenden Gefäſs A^1 umgeben ist, findet die Pasteurisierung des Bieres, in Cylinder C^2 dagegen, welcher vom Kühlgefäſs A^2 umgeben ist, die Abkühlung des pasteurisierten Bieres statt; letzteres tritt direkt in Fässer G über. (Pbl. **24**. 447. DRP. 51 770. 210. 89.)

Dahl u. Co., Barmen, *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodibenzylbenzidin und Diamidodibenzyltolidin.* Das aus p-Nitrobenzylchlorid und Benzidin, bezw. Tolidin darstellbare Dinitrodibenzylbenzidin, bezw. -tolidin läſst sich durch Reduktion in die entsprechende Diamidoverbindung überführen. Beide Diamidokörper lassen sich leicht in Disazoverbindungen überführen und liefern bei der Kom-

bination mit Napthionsäure blaurote, mit β-Napthylamin-β-Sulfosäure orange-, bezw. gelbrote und mit einem Gemenge dieser beiden Säuren scharlachrote Farbstoffe. (Pbl. **11**. 373. DRP. 50 783. 26/4. 89.)

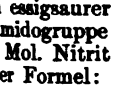
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M. *Darstellung von basischen Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolbenzeïns (Rosindamin).* Läfst man Resorcinbenzeïnchlorid, welches durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Resorcinbenzeïn erhalten wird, auf Dimethyl-, bezw. Diäthylamin oder deren Salze unter Zusatz von Ammoniumacetat bei Temperaturen von 120—160° einwirken, so erhält man eine grüne, metallisch glänzende Schmelze, aus welcher durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mittels Chlorzinks und Kochsalz die Farbstoffe in grünglänzenden Krystallnadeln gewonnen werden. Das so gebildete Tetramethyl- (bezw. äthyl)-m-amidophenolbenzeïn löst sich mit W. und A. mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz und färbt Wolle und Seide im schwach sauren Bade. (Pbl. **11**. 337. DRP. 51348. 27/7. 89.)

A. F. Poirrier u. **D. A. Rosenstiehl**, Paris. *Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin.* Aus den Disazoverbindungen des Azoxyanilins und Azoxytoluidins lassen sich auch gemischte Disazofarbstoffe herstellen. So werden säurebeständige Farbstoffe, welche ungebeizte vegetabilische Faser rot färben, erhalten, wenn die genannten Disazoverbindungen zunächst mit einem Molekül α-Naphtol-α-monosulfosäure und dann mit einem Molekül β-Naphtoldisulfosäure R oder α-Naphtol kombiniert werden. (Pbl **11**. 338. DRP. 51363. 15/2. 89; II. Zus.-Pat. zu 44045. 27/7. 87; C. **88**. 1254.)

Farbenfabriken vorm F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung direkt färbender Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfodisulfosäure.* Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes das Phenol-, bezw. Dimethyl-β-naphtylamin durch Monomethyl-, -äthyl-, -benzyl-β-naphtylamin, o-, bezw. p-Tolyl-β-naphtylamin oder Xylyl-β-naphtylamin, so erhält man blaue Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben u. auf Wolle beim Kochen mit Glaubersalz ein walkechtes Blau liefern. (Pbl. **11**. 355. DRP. 51 497. 4/8. 89. — Zus. Pat. zu 27 954. 5/12. 83.)

Farbenfabriken, vorm F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.* Die Diazoverbb. aus o- u. p-Amidosalicylsäure u. o-Amido-m-kresolcarbonsäure werden mit α-Naphtylamin kombiniert u. die so entstehenden Amidoazoverbb. nach erneutem Diazotieren mit Aminen, Phenolen, bezw. Sulfo- oder Carbonsäuren von solchen vereinigt. Die so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von den bisher bekannten Azofarbstoffen wesentlich dadurch, dafs sie für den Druck wie für Färbereizwecke gleich gut geeignet sind, was bei jenen nicht der Fall war. Wegen des festen und beständigen Chromlackes, welchen dieselben bilden, sind die sehr wertvoll für den Druck mit Chromsalzen u. zum Färben von mit Chrom gebeizter Wolle. (Pbl. **11**. 355. DRP. 51 504. 28/3. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung von wasserlöslichen Diazoamidoverbindungen.* Läfst man auf ein Molekül der Diamidoverbindungen der Diphenylreihe ein Molekül salpetrige Säure in neutraler oder am besten in essigsaurer Lsg. einwirken, so erhält man Diazoverbindungen, welche noch eine Amidogruppe intakt enthalten. So entsteht aus Benzidinchlorhydrat durch Einw. von 1 Mol. Nitrit ein rostbrauner Nd., welcher als ein inneres Diazoamidodiphenyl von der Formel:



zu betrachten ist. Bei Einw. überschüssiger Salzsäure wird eine hellbraune Fl. erhalten, welche beim Kochen Stickstoff entwickelt und beim Neutralisieren Amidooxydiphenyl abscheidet; dieselbe verbindet sich mit Basen und Phenolen zu Azokörpern. Analoge Verbb. werden aus Tolidin, Diamidostilben, Diphenetol u. Dianisol erhalten. (Pbl. **11**. 373. DRP. 51 576. 3/5. 88.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung direkt färbender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd.* Aus dem Diamidodiphenylenoxyd, dessen Darst. aus o-Benzidindisulfosäure durch Patent 48 709 geschützt ist, werden in bekannter Weise einfache und gemischte Disazofarbstoffe gewonnen, indem man die

Disazoverbindung jener Base einwirken läfst entweder auf 2 Mol. eines der folgenden Amine, Phenole, Sulfo- oder Carbonsäuren, bezw. Sulfocarbonsäuren:

Anilin, m-Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure (NEVILLE-WINTER und CLÈVE), β-Naphtylaminmonosulfosäure (SCHÄFFER und F-Säure), α-Naphtylamindisulfosäure (DAHL), β-Naphtylamindisulfosäure R, Phenol, Resorcin, Salicylsäure. α- und β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2), β-Naphtolmonosulfosäure (SCHÄFFER), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45 776), β-Naphtoldisulfosäure R, α-Naphtolcarbonsäure, α-Naphtolsulfocarbonsäure, $\alpha_1=\alpha_1$-Dioxynaphtalin, α_1-β_1-Dioxynaphtalin, $\alpha_1=\alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure, α_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure; oder auf 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure (NEVILLE-WINTER), Salicylsäure, α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2) zur Darst. eines sogenannten Zwischenproduktes und dann auf irgend ein anderes Molekül eines der folgenden Amine, Phenole oder Sulfosäuren:

m-Toluylendiaminsulfosäure, Diphenylaminsulfosäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure (NEVILLE-WINTER und CLÈVE), β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure), α-Naphtylamindisulfosäure (DAHL), β-Naphtylamindisulfosäure R, Phenol, Resorcin, α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45 776), $\alpha_1=\alpha_1$-Dioxynaphtalin, α_1-β_1-Dioxynaphtalin, $\alpha_1=\alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure, α_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure. (Pbl. **11**. 373. DRP. 51 570. 24/4. 89.)

Notizen.

J. M. Eder, *Über das sichtbare und ultraviolette Emissionsspektrum schwach leuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe (Swan'sches Spektrum) und der Oxyhydrogenflamme (Wasserdampfspektrum).* (Akadem. Anz. Nr. XI. 1890; MCh. **11**. 151—53.)

O. Kellner, J. Kozai, J. Mori u. **N. Nagoaka**, *Versuche über die Wirkung von verschiedenartigem Stickstoffdünger.* (Imp. College of Agric. and Dendrology. Komaba, Tokyo, Japan. Bulletin 6. 1889. p. 25—34; Bied. **19**. 307—10.)

H. Thoms, *Bericht über vergleichende Düngungsversuche zu Roggen, Gerste und Hafer.* (Riga, Verl. v. A. Strieda 1889. 25 Seiten u. Tabellen; Bied. **19**. 410.)

N. Passerini, *Düngungsversuch mit Koksasche.* (Atti della R. Accad. dei Georgofili 1889. Sonderabdruck; Bied. **19**. 409.)

E. Kinch, *Düngungsversuche mit Gerste unter Anwendung von verschiedenem Mineraldünger, als auch von Stallmist.* (Journ. de l'agriculture 1890. 369—72. Bied. **19**. 409.)

Desprez, *Düngungsversuch mit Hafer.* (Royal Agric. College. Field experiments. By E. Kinch; Bied. **19**. 408.)

E. v. Proskowetz jun., *Düngungsversuche zu Zuckerrübe.* (Mitteilungen des Vereins zur Förderung des landwirtsch. Versuchswesens in Österreich 1888. Heft III. 63—92; Bied. **19**. 380—84.)

E. Kinch, *Felddüngungsversuche mit schwedischen Rüben.* (Rep. on the field experiments on Swellis with different mamores by E. Kinch, 1889. 18 Seiten; Bied. **19**. 374—80.)

S. Korschinsky, *Über die Bodenarten und über geobotanische Forschungen im Jahre 1886 in den Gouvernements Kasan, Samara, Ufa, Perm und Wjatka.* (Arbeiten der Naturforschergesellschaft an der Universität Kasan, Bd. XVI. Heft 6; botanisches Centralblatt, Bd. **37**. Nr. 9. S. 274; aus Forschungen a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 1889. Bd. **12**. Heft 3/4. S. 252; vergl. auch diese Zeitschrift 1889. Bd. **18**. S. 660; Bied. **19**. 305—7.)

F. Schrage, *Untersuchungen über den Marschboden in Ostfriesland.* (Brochüre, Hannover 1890; Bied. **19**. 304—5.)

Schluſs der Redaktion: den 8. Juli 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 5. 30. Juli.

Apparate.

E. Sauer, *Neue Laboratoriumsapparate.* Verf. beschreibt folgende von **Ernst Büchner** konstruierte Apparate: 1. *Filtriergestell.* In analytischen und technischen Versuchslaboratorien sind oft eine gröfsere Zahl von Analysen neben einander auszuführen, bei denen Niederschläge ausgewaschen werden müssen, ohne dafs die Filtrate in Rücksicht zu ziehen sind. Für solche Zwecke hat BÜCHNER Filtriergestelle anfertigen lassen, wie in Fig. 15. Das Gestell ist aus Holz oder verbleitem Eisen, die Trichter stehen in Holzklammern, die Filtrate laufen durch eine Rinne von verbleitem Eisen zusammen direkt in ein Sammelgefäfs.

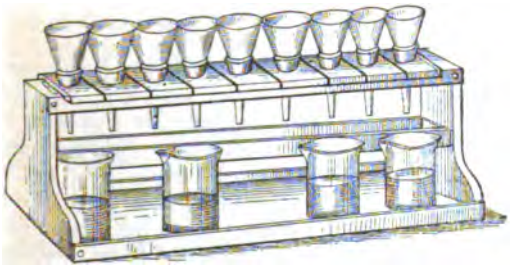


Fig. 15.

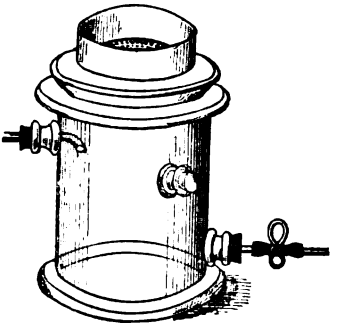


Fig. 16.

2. *Nutschfilter.* Das von BÜCHNER früher (**89.** I. 241) beschriebene Filter ist dahin verbessert (Fig. 16), dafs an dem cylindrischen Gefäfse noch ein Tubus angebracht wurde; durch diesen ist es ermöglicht, Proben der Auswaschflüssigkeit zu entnehmen, ohne den Saugapparat entfernen zu müssen. In den Gummistopfen des dritten Tubus steckt man einen Glaslöffel mit der Höhlung nach unten. Zur Probeentnahme dreht man denselben alsdann herum und fängt eine genügende Menge Filtrat auf diese Weise auf.

Sowohl das neue Filtriergestell wie das verbesserte Nutschenfilter wurden der Firma MAX KÄHLER und MARTINI, Berlin W., zur Anfertigung übertragen. (ChZ. **14**. 807.) ARENDT.

H. Grimshaw, *Ein konstantes Luftbad* (Fig. 17). Das Luftbad unterscheidet sich von dem von ADAMS angegebenen (**90.** I. 149) hauptsächlich dadurch, dafs es nicht mit einem Thermoregulator verbunden ist. Es besteht aus dem Trockenraum, dem Luftmantel, dem Träger, die alle drei cylindrisch sind, und dem Deckel. Die Flamme schlägt nicht direkt gegen den Boden des Trockenraumes, sondern gegen eine eiserne Platte, wodurch die strahlende Wärme abgehalten wird. Die Verbrennungsgase werden durch die im Träger befindlichen Kamine abgeleitet. Der Trockenraum ist aus Gufseisen oder Messing und seine Wände sind $^1/_4$ engl. Zoll

dick, wodurch die Wärme mehr gleichmäfsig erhalten wird als bei dünneren Wänden. Der Luftmantel wird von einem über die Wand des Trockenraumes gestülpten Cylinder mit doppelten Wänden und durchlöchertem Boden gebildet; die Luft zirkuliert zwischen den Wänden des Cylinders u. des Trockenraums, tritt durch den durchlöcherten Boden in den Trockenraum ein u. wird durch den im Deckel befindlichen Schornstein abgeführt. (JSI. **9**. 671—72; Manchester Section [1/4.].)

BODLÄNDER.

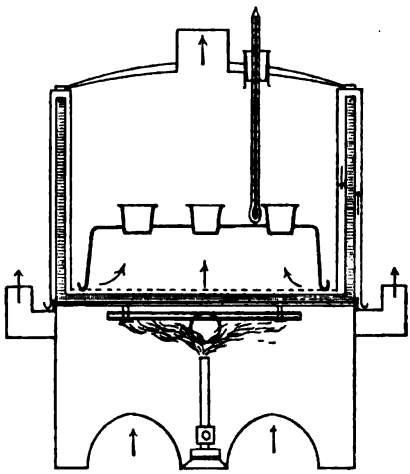


Fig. 17.

B. Lepsius, *Über die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper und die Benutzung desselben zu Demonstrationen* II. (vgl. **90**. II. 131). Vf. beschreibt weiterhin die Anwendung seiner Apparate zur Demonstration der *volumetrischen Umwandlung von SO_2 in CO*. Der elektrisch zur Weifsglut erhitzte C verbrennt in SO_2-Gas mit blauer Flamme zu CO, während sich S als weifser, durchsichtiger Nebel abscheidet und das Volum verdoppelt wird. Umgekehrt läfst sich die *volumetrische Bildung und Zers. von SO_2* demonstrieren, wenn man in dem mit O gefüllten Zersetzungsrohr ein Stückchen S an den zur Berührung gebrachten Kohlenstäben durch momentanes Schliefsen des Stromes entzündet. Die von BERTHELOT 1863 festgestellte *Volumgleichheit von H und C_2H_2* demonstriert Vf. in seinem Apparat, indem er den Lichtbogen durch reinen H gehen läfst; nach dem Erkalten stellt sich das Hg wieder genau ins Niveau ein. Durch Einsaugen von ammoniakalischer Cuprochloridlösung nimmt Vf. das Acetylen weg und erfährt aus der Volumverminderung des Gasvolums die Menge des gebildeten C_2H_2, welche bei einer Lichtdauer von 1 Minute und einer Strommenge von 3 Amp. 10% des angewandten H betrug.

Sehr leicht und glatt läfst sich mittels des elektrischen Lichtbogens die Bildung des in der Heiz- und Beleuchtungstechnik wichtigen *Wassergases* illustrieren. Vf. befestigt am Stativ einen Glasballon von 15—20 cm Durchmesser, den Hals nach unten gerichtet. Durch zwei an gegenüberliegenden Seiten angebrachte Tubulaturen führt Vf. 20 cm lange Cu-Stangen ein, welche mittels federnder Zwingen 5 mm dicke Kohlenstäbe tragen, deren innere Spitzen in einem seitlichen Abstand von 3 mm etwa 5 cm aneinander vorbeilaufen. Der Hals des Ballons ist mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Gasrohr bis in die Nähe der Kohlenstäbe, ein anderes bis zum inneren Stopfenrande geht. Durch ersteres jagt man einen starken Wasserdampfstrom, letzteres verbindet man mit einem mit W. gefüllten Eudiometer oder Vorlesungsgasometer. Entzündet man den Lichtbogen, so verbrennt die weifsglühende Kohle im Wasserdampf, und man erhält eine starke Wassergasentwickelung, gleiche Volume H und CO. Die Stromstärke kann 10 bis 12 Amp. betragen. Leitet man das Wassergas in einen DANIELL'schen oder LINNEMANN'schen Brenner, so kann man damit Pt schmelzen, Ag verdampfen, Kalk- oder Zirkonlicht darstellen u. s. w. Der Vers. ist eines der lehrreichsten Beispiele für die mannichfache Formveränderung der Energie. Noch überraschender zeigt Vf. die Wassergasbildung aus flüssigem W. unter Einw. des elektrischen Lichtbogens. Der

mit Kohlenpolen versehene Glasballon wird aufrecht am Stativ befestigt u. fast ganz mit W. gefüllt. Bei starkem Strom erhält man durch vorübergehendes Berühren der sofort eine rapide Entwickelung von Wassergas. Ist das W. jedoch nicht absolut rein u. daher leitend, so bemerkt man schon vor Entzündung des Lichtbogens eine Wasserelektrolyse, um so reichlicher, je weniger die Pole von einander entfernt sind. (B. **23**. 1637—42. 23/6. [Mai.] Frankfurt a. M. Labor. d. physik. Ver.) HEFELM.

B. Lepsius, *Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Valenz.* Vf. benutzt zur Demonstration der Valenz, wie A. W. HOFMANN, die volumetrische Zers. der H-Verbb. der betr. Elemente, bewirkt jedoch die Zers. durch den elektrischen Lichtbogen in seinem Apparate. In vier nebeneinader angeordneten Zers.-Apparaten, welche, beiläufig, einen Rohrdurchmesser von 35 mm haben, zers. Vf. gleiche Voll. von JH, H_2S, PH_3 u. CH_4. Die oberen Hähne u. Hg-Niveaus befinden sich in gleicher Höhe; die Apparate sind mit den Polen der Akkumulatorenbatterie oder der Dynamomaschine in der Weise verbunden, dafs sie nebeneinander geschaltet sind, wodurch eine gleichzeitige Zers. der Gase ermöglicht wird. Damit kein „Kurzschlufs" in der Leitung stattfindet, müssen die Drähte oder Schnüre gut isoliert sein u. die Apparate nicht zu nahe aneinander gestellt werden. Der Lichtbogen erglüht im JH mit blauviolettem, im H_2S mit bläulichem, im PH_3 mit blendend rotem und im CH_4 mit weifsem Lichte. Nach Beendigung des Vers. und nach dem Erkalten betragen die Voll., falls je 100 ccm verwendet wurden, 50, 100, 150 und 200 ccm, verhalten sich also wie 1 : 2 : 3 : 4. — Die Gase müssen möglichst rein sein u. werden zweckmäfsig wie folgt dargest. 1. JH: wenige g geschmolzene Phosphorsäure werden mit dem 2fachen Gew. KJ, in fein gevulvertem Zustande, innig vermischt u. im Reagensrohr über der Bunsenflamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. JH wird in einem $^1/_2$ l-Glascylinder, der mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen ist, durch Luftverdrängung aufgefangen. Das Zuführungsrohr reicht bis zum Boden. Zur Beschickung des Zers.-Rohres wird das bis zum Boden reichende Rohr mit dem oberen Hahn desselben verbunden und das Gas durch Ablaufenlassen des Hg schnell eingesaugt, während durch das kurze Rohr der anderen Bohrung Luft in den Cylinder tritt. Die Apparate für die drei anderen Gase müssen vor der Vorlesung bereits gefüllt, direkt nach der Füllung jedoch gemessen werden, da das Hg dieselben langsam, übrigens in demselben Sinne wie der Lichtbogen, zers. — 2. H_2S wird, wie bekannt, aus Antimonsulfid u. HCl im geräumigen mit Hahntrichter u. Ableitungsrohr versehenen, Reagensrohr darst. — 3. PH_3 bereitet Vf. nach A. W. HOFMANN durch Einw. von KOH auf Jodphosphonium. Das Gas mufs man, um Explosionen zu verhüten, völlig luftfrei in den Zers.-Apparat einführen. CH_4 endlich stellt Vf., wie gewöhnlich, durch Erhitzen von trockenem Natriumacetat u. trockenem Natronkalk im schwer schmelzbaren Reagensrohr dar und läfst es durch ein Trockenrohr mit $CaCl_2$ oder H_2SO_4 passieren. (B. **23**. 1642—46. 23/6. [Mai.] Frankfurt a. M. Labor. d. physik. Ver.)
HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. J. Wershoven, *Das elektrische Leitungsvermögen von Kadmiumsalzen bei starker Verdünnung der Lösungen und bei grofsen Temperaturunterschieden.* Die Messungen erstreckten sich auf die Salze $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$ und das Doppelsalz K_2CdJ_4 und auf die Temperaturen 18—70°. Bezüglich des Grenzwertes des molekularen Leitungsvermögens bei grofser Verdünnung, des Dissociationszustandes und Temperatureinflusses fanden sich die bekannten Regelmäfsigkeiten wieder. Eine Prüfung des KOHLRAUSCH'schen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen liefs sich nicht mit Sicherheit durchführen, weil die Überführungszahlen

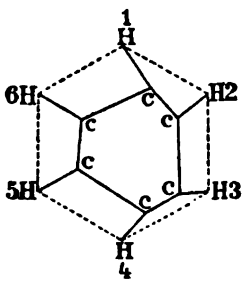
der Kadmiumsalze unbekannt, und die Messungen des Vf. nicht bis zu genügend grofsen Verdünnungen geführt worden sind. — Anhangsweise teilt Vf. mit, dafs als ein empfindliches Reagens auf freie Salzsäure platiniertes Platinblech dienen könne, welches eine verd. Jodkaliumlsg. bei Anwesenheit von Salzsäure infolge Bildung von PtJ_4 rot färbt. (ZP. **5**. 481—525. 24/6. Aachen.) NERNST.

T. Sterry Hunt, *Bemerkungen über Valenz, Basicität, komplexe Säuren und chemische Bezeichnungsweise.* Über den Zusammenhang der basischen u. sauren Eigenschaften der Verbb. der Elemente mit deren Stellung im periodischen System werden Betrachtungen angestellt, die auszugsweise nicht wiederzugeben sind. — Die Verbb., in denen SiO_2 mit Al_2O_3 u. anderen Basen zusammen vorkommt, also die meisten Silikate, hält Vf. für Salze oder Anhydride von komplexen Aluminokieselsäuren, die den Phosphorwolfram-, Aluminomolybdän- u. ähnlichen Säuren analog konstituiert sind. — Für die Formeln der Silikate empfiehlt Vf. die Schreibweise, dafs das Atomgewicht der zweiwertigen Elemente durch zwei dividiert, und das Symbol mit anderen Lettern als den gewöhnlichen geschrieben werde, u. dafs entsprechend mit den drei- und vierwertigen Elementen verfahren werde. (ChN. **61**. 267—68. 2/4. New-York.) BODLÄNDER.

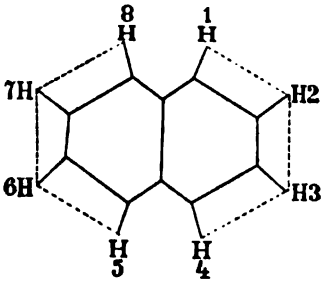
C. Willgerodt, *Zur Kenntnis der Stereochemie isomerer Stickstoffverbindungen.* (Entgegnung.) Vf. richtet sich gegen die Kritik, welche seiner Abhandlung (**90**. I. 662) von HANTZSCH u. WERNER (B. **23**. 1243) wurde, und stellt u. a. folgendes fest: 1. Verf. stellte bereits im Jahre 1888 (**88**. 1030) Betrachtungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbb. an, und wurde von ihm als stereometrische Figur für den Stickstoff das Doppeltetraëder gegeben; 2. Die vom Vf. gegebenen Konfigurationen für Stickstoff gründen sich nicht auf die Vermutung, sondern auf die Thatsache des Bestehens zweier isomerer strukturidentischer Pikryl-α-naphtylhydrazine; weiter können Konfigurationen mit fünfwertigen Stickstoffatomen nicht einzig von Verbb. abgeleitet sein, in welchen bis jetzt nur dreiwertiger Stickstoff angenommen wurde; 3. Vf. gab nicht je drei Schemata für Salpetersäure, salpetrige Säure und Hydroxylamin für je drei Isomere, wie ja auch für nur ein Benzol eine Reihe Strukturformeln aufgestellt wurden. (Jpr. **42**. 63—64. 11/6. [28/5.] Freiburg i. B.) WACHTER.

Gustav Wendt, *Über Isomerie.* Die Ansicht LADENBURG's, dafs die zwei Orthostellungen der KEKULÉ'schen Benzolformel isomere Körper bedingen, wird vom Vf. bestritten, da wohl niemals bewiesen werden kann, dafs allein doppelte Bindung ohne gleichzeitige Ortsveränderung der Atome an einem zur substitutionsfähigen Stelle zugehörigen Kohlenstoffatom Isomerie bedingt. Doppelt u. dreifach gebundener Kohlenstoff unterscheidet sich von dem einfach gebundenen durch die verschiedene Gröfse der Axen der betr. Punktkreise, so dafs stets durch doppelte und dreifache Bindung das Ganze des Atomkomplexes eine Veränderung erfahren wird. Die Stellung 1 : 2 u. 1 : 6 bedingt aber doch keine Isomerie, da es bei der Substitution nicht in erster Linie auf den Ring der sechs Kohlenstoffatome, sondern allein auf die Stellung und Verteilung der sechs Wasserstoffatome ankommt. Letztere werden sich von den zugehörigen Kohlenstoffatomen in ungefähr der Entfernung zweier einfach gebundener Kohlenstoffatome befinden und zwar an Stellen, in welche sie das im Benzol herrschende Gleichgewicht hineinzwingt. Sie bilden die Endpunkte des Moleküls, an ihnen geht die Substitution allein vor sich, u. ist sonach die Lage der Wasserstoffatome die Hauptsache, während die Form des Kohlenstoffringes erst in zweiter Linie in Betracht kommt. Zeichnet man die doppelten Bindungen der KEKULÉ'schen Formel als ganze Vielfache der einfachen, so erscheint der Kohlenstoffkern als unregelmäfsiges Sechseck, während die Endpunkte der freien Valenzen im Sinne des Gleichgewichtes des Atomkomplexes in den Ecken eines regelmäfsigen Sechsecks liegen, wo also jedes Wasserstoffatom dem Ganzen des Atomkomplexes gegenüber sich in der-

selben Lage befindet. Damit ist die Identität der Stellungen 1 : 2 u. 1 : 6 gegeben. In derselben Weise läfst sich auch die Naphtalinformel ausführen.



Benzol.



Naphtalin.

Der Einfachheit halber läfst sich das regelmäfsige Sechseck ohne doppelte Bindungen anwenden. Bei den Additionsprodd. tritt Änderuung der Form des Kohlenstoffringes durch Auflösung der doppelten Bindungen ein. Diese Formeln werden durch räumliche Darst. derselben noch klarer. (DCh. **5**. 194. 17/6.) WACHTER.

Philippe A. Guye, *Bestimmung des Molekulargewichts beim kritischen Punkt.* In Fortsetzung seiner früherer Betrachtungen (**90**. I. 657) stellt Vf. den empirischen Satz auf, dafs der kritische Koeffizient einer Verb. (Verhältnis der absoluten kritischen Temp. zum kritischen Druck) gleich der Summe der kritischen Koeffizienten der Atome ist. Eine Anzahl Beispiele zeigt, dafs in erster Annäherung die kritischen Koeffizienten der verschiedenen Verbb. sich berechnen lassen, wenn man empirisch dem Kohlenstoff den Wert 1,35, dem Wasserstoff den Wert 0,57 u. s. w. beilegt. Den kritischen Koeffizient einer Mischung findet Vf. gleich dem Mittel der kritischen Koeffizienten der Bestandteile, eine Beziehung, welche sich an einigen Beispielen verifizieren läfst. Wären die obigen Gesetze thatsächlich allgemein gültig (das Urteil darüber mufs bis auf das Erscheinen der angekündigten ausführlicheren Abhandlung des Vf. verschoben werden, da die in vorliegender Notiz mitgeteilten Beispiele zu gering an Zahl sind), so könnte man durch Ermittelung des kritischen Koeffizienten entscheiden, ob man im gegebenen Falle eine einheitliche Verb. oder ein Gemisch vor sich hat, weil im ersteren Falle der kritische Koeffizient einen beträchtlich gröfseren Wert hat als im zweiten. Phosphoniumchlorid besitzt nach VAN'T HOFF's Messungen der kritischen Koeffizienten 4,0, während er sich für die unzersetzte Verb. zu 8,6 berechnen würde. Vf. schliefst daher, dafs beim kritischen Punkt eine vollständige Dissociation in PH_3 u. HCl stattgefunden hat. Es soll sich diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung der Ermittelung jener Gröfse aus der DD. oder Gefrierpunktserniedrigung an die Seite stellen. (Cr. **110**. 1128—3. [2/5.*] Paris.) NERNST.

A. Fick, *Über den Druck im Innern von Flüssigkeiten.* Unter der Annahme, dafs in einer Lsg. der Partialdruck des Lösungsmittels sich zu dem osmotischen Druck des gelösten Stoffes wie die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels zu der des gelösten Stoffes verhielte, also das MARIOTTE'sche Gesetz bis zu sehr hohen Drucken gültig bliebe, würde sich nach Vf. der Druck im Innern des Wassers zu etwa 1200 Atmosphären berechnen. [In Wirklichkeit ist nach der strengeren Rechnung von VAN DER WAALS der Druck erheblich viel gröfser. D. Ref.] Die osmotischen Erscheinungen fafst Vf. dahin auf, dafs, wenn Lsg. und reines Lösungsmittel auf beiden Seiten einer halbdurchlässigen Membran im Gleichgewicht stehen, „auf der Seite der Lsg. ebensoviele Wassermoleküle in der Raumeinheit sich befinden als auf Seite des reinen Wassers." (ZP. **5**. 526—28. 24/6. Würzburg.) NERNST.

Fr. W. Küster, *Über eine scheinbare Einschränkung des Raoult'schen Gesetzes über die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen. Schmelzpunkt isomorpher Mischungen.* Lösen sich zwei Stoffe gegenseitig, so wird der Gefrierpunkt jedes von beiden durch Zusatz des anderen erniedrigt, falls das reine Lösungsmittel ausfriert — der bisher fast ausschliefslich beobachtete Fall. Vf. hat nun einen Fall ausfindig gemacht, bei dem der ausgefrorene Bestandteil das gleiche Mengenverhältnis aufweist, wie die zurückbleibende Lsg. Ein Gemisch von C_5Cl_6O (Hexachlor-α-keto-γ-R-penten) und C_5Cl_5BrO (Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten) (**90.** I. 800) zeigt einen von der Menge des ausgefrorenen Bestandteils unabhängigen Gefrierpunkt, was nur bei gleicher Zus. jenes und der zurückbleibenden Lsg. möglich ist. Demgemäfs wird der Gefrierpunkt des ersteren, nieder schmelzenden Stoffes durch Zusatz des zweiten erhöht, und zwar proportional der zugesetzten Molekülzahl. Trägt man als Abscisse die Anzahl Moleküle von C_5Cl_5BrO auf 100 Moleküle der Lsg. und als Ordinate den Gefrierpunkt der Gemische auf, so entspricht die nach den Messungen des Vf. gezeichnete Kurve sehr nahe der Verbindungslinie der Gefrierpunkte der beiden Körper (87,50 und 97,71°), die gröfste Abweichung beträgt nur 0,25°. Hier läfst sich also der Gefrierpunkt des Gemisches einfach nach der Mischungsregel berechnen, wie es vermutlich mit den meisten Eigenschaften isomorpher Gemische der Fall ist. Die Beobachtungen des Vf., welche einen schätzenswerten Beitrag zu der soeben von VAN'T HOFF (**90.** I. 1046) aufgestellten Theorie der festen Lsgg. liefern, sollen an anderen mehr oder weniger isomorphen Gemischen fortgesetzt werden. (ZP. **5.** 601—6. 24/6. [Mai.] Lab. Marburg.) NERNST.

J. A. Le Bel, *Über die Gleichgewichtsbedingungen der gesättigten Kohlenstoffverbindungen.* Vf. erklärt, bei seinen früheren Überlegungen (im Jahre 1874) über die Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Zus. gröfstes Gewicht auf die Unabhängigkeit seiner Betrachtungen von der Annahme der Tetraëderform für die Verbb. CR_4 gelegt zu haben. Lediglich die Annahme habe er gemacht, dafs die vier mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome oder Radikale nicht in einer Ebene liegen. Dann hat das Gebilde keine Symmetrieebene, erhält aber eine, sobald 2 mit dem Kohlenstoffatom verbundene Atome oder Radikale gleich werden. Weder aber mache er eine Annahme über die Gleichheit der Valenzen, noch über ihre Lage in den Ecken eines Tetraëders. Dies sei vielfach verkannt worden, ja manche Autoren glaubten er, wie VAN'T HOFF nehme vier nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtete attraktive Pole an.

Der Grund, weshalb Vf. seine anscheinend weniger einfache Betrachtungsweise wählt, liegt in folgendem. Nimmt man für das C-Atom in besprochener Weise Tetraëdergestalt an, so mufs auch alles, was daraus deduziert werden kann, mit der Erfahrung stimmen. Dies ist für die Krystallform des CBr_4 und anderer nicht der Fall. Beispielsweise müfste CBr_4, wenn es aus durchaus regulären Tetraëdern aufgebaut wäre, regulär krystallisieren, während es nach seinem Verhalten im polarisierten Lichte einem anderen System angehört.

Vf. sucht nun die Fragen zu beantworten: 1. Weshalb existiert nur ein Derivat CR_3X, wenn die Radikale R der Verb. CR_4 sich nicht auf den Ecken eines regulären Tetraëders befinden? — 2. Wie ist eine von regulärem Tetraëder verschiedene Gleichgewichtslage möglich?

Frage 1 wird dahin beantwortet, dafs es für die Verb. CR_3X überhaupt gleichgültig ist, wie die Gleichgewichtslage für CR_4 ist. Denn nicht von letzterer Gleichgewichtslage hängt die für CR_3X ab, sondern von den Beziehungen der Atome C, R und X zu einander. Und eben diese bedingen auch, ob eine oder mehrere Gleichgewichtslagen vorkommen, deren Bestehen uns die Erfahrung lehrt. Das Bestehen nur einer Gleichgewichtslage für CR_3X beweist nichts für die Symmetrie von CR_4.

Eine nicht symmetrische Gleichgewichtslage für CR_4 stellt sich Vf. unter der Annahme, daſs die Atome einander anziehen, bei groſser Annäherung aber abstoſsen, so zwar, daſs zwischen beiden Kräften sich ein Gleichgewicht herstellt, in folgender Weise vor. Alle Atome R werden sich mit ihren Mittelpunkten — die Atome sind der Einfachheit halber kugelförmig gedacht — auf der Kugeloberfläche befinden, welche die Zone begrenzt, auſserhalb der die Atome R durch die repulsive Kraft des C-Atoms gehalten werden. Die vier Atome R werden sich nun infolge ihrer gegenseitigen Anziehungen auf der Kugel nebeneinander lagern können, ohne sich symmetr. verteilen zu müssen. Eine symmetrische Verteilung wird erst nötig werden u. eintreten, wenn infolge Vergröſserung der repulsiven Zonen von R die Raumerfüllung von R gröſser wird, also die ganze Kugeloberfläche in Anspruch nimmt. Das reguläre Tetraëder wird also nur die Grenzlage der 4 Atome sein. (Dagegen wird man die vier Atome stets als die Ecken eines nicht regulären Tetraëders betrachten können, in welchen das Kohlenstoffatom sich befindet. Ref.) Die Abweichung von der im regulären Tetraëder stattfindenden symmetrischen Verteilung wird nicht sehr groſs sein können, da auf der Kugeloberfläche, welche die repulsive Zone des Kohlenstoffatoms vorstellt, nicht so viel Raum bleiben darf, daſs sich ein neues Kohlenstoffatom auflagern kann. Ein reguläres Tetraëder wird auch dann entstehen müssen, wenn Atome mit sehr groſser repulsiver Zone mit dem C-Atom verbunden sind. Hier werden diese Atome durch den überwiegenden anziehenden Einfluſs des C-Atoms so genähert, daſs ihre repulsiven Zonen sich schneiden. Ihr Bestreben, sich zu trennen, wird symmetrische Verteilung herbeiführen.

Zu bemerken ist nochmals, daſs die repulsiven Zonen durchaus nicht sphärisch sein müssen, ferner, daſs durch die Rotation der Moleküle nicht zu vernachlässigende zentrifugale Kräfte entstehen müssen, welche auf das Gleichgewicht von Einfluſs sind, und im allgemeinen die Entfernung des C-Atoms von den Repulsivzonen vermehren.

Ref. möchte noch hervorheben, daſs die Folgerungen, welche aus der VAN'T HOFF'schen Annahme, wonach das Kohlenstoffatom vier verschiedene nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtete Valenzen hat, gezogen, u. namentlich durch die Arbeiten von WISLICENUS experimentell begründet worden sind, durch die Annahmen LE BEL's nicht berührt werden. Denn für diese Folgerungen ist es nicht durchaus notwendig, daſs das Tetraëder regulär ist, und ein nicht regulāres Tetraëder ist auch nach der LE BEL'schen Auffassung stets durch die vier mit dem C-Atom verbundenen Atome oder Gruppen bestimmt. (BPar. [3.] **3**. 788—96.) WAGNER.

J. Ossipoff, *Kalorimetrische Untersuchung über die isomeren Säuren.* (An. [6.] **20**. 371—403. — C. **88**. 174. 1201. 1223; **89**. I. 740; **89**. II. 17. 550. 552. 736.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

Ed. Ritsert, *Phosphoreszenz durch Ozonwasser.* Die erste Beobachtung über diese Erscheinung machte RINGK („Eine wissenschaftliche Studie über Antibakterikon, ein Ozonpräparat"). JESERICH demonstrierte in der Berliner Polytechnischen Gesellschaft (6. III.) einen Apparat, womit man in bakterienhaltigem W. durch Zusatz von Ozonwasser ein andauerndes phosphoreszierendes Aufleuchten hervorbringen kann. LIEBREICH und GOTTSTEIN erklären das Aufleuchten als eine momentane Oxydation von Bakterien. Vf. stellte in der Fabrik von Dr. GRAF u. Co., welche das Antibakterikon in den Handel bringen, die von LIEBREICH und GOTTSTEIN mit Spreewasser gemachten Verss. nochmals an und fand, daſs das Aufleuchten der Bakterien nur unter gewissen Umständen stattfindet. In Leitungswasser und destilliertem W. war die Erscheinung nicht zu beobachten. Die Erwägung, daſs im Spreewasser, welches stets unter dem Einflusse atmosphärischer Luft steht, ein höherer CO_2-Gehalt

vorhanden ist, als im Leitungswasser, liefs den Vf. den Leuchtversuch mit einem unter Druck mit CO_2 imprägnierten Sodawasser anstellen und er fand, dafs die Phosphoreszenzerscheinung mit gröfserer Intensität auftrat als beim Spreewasser. THOMS hatte zu derselben Zeit, als Vf. mit seinen Verss. beschäftigt war, ebenfalls die Ansicht ausgesprochen (**90**. I. 646), dafs das beobachtete Leuchten seine Ursache in der Ggw. von Bakterien habe. Verss. mit sterilisiertem, kohlensaurem W. ergaben bei Einw. von Ozonwasser ebenfalls Phosphoreszenz, wenn auch schwächere, als Spreewasser mit Ozonwasser lieferte. Vf. kommt auf Grund seiner Beoachtungen zu dem Schlusse, dafs die Phosphoreszenzerscheinung nicht unbedingt an die Ggw. von Bakterien geknüpft ist, sondern vielmehr in der Dichteänderung des O beim Übergang des Ozons in die gewöhnliche, inaktive O-Modifikation zu suchen sei. FABRIG, welcher 16 Jahre lang Ozon zu Bleichzwecken dargestellt hat, machte früher schon die Beobachtung, dafs konz. Ozonwasser im Dunkeln stets an der Oberfläche leuchtete. An diese Erfahrung und an die Beobachtung von Leuchteffekten seitens H. ROSE, beim Übergang der unkrystallinischen As_2O_3 in krystallinische, anknüpfend, sucht Vf. die Ursache der Phosphoreszenzerscheinung in einem plupikalischen Moment u. nicht in der Verbrennung von Bakterien. (PZtg. **35**. 372—73.) HEFELMANN.

H. Droop Richmond, *Tafel der spezifischen Gewichte von konz. Schwefelsäure.* Vf. hat aus den von PICKERING angegebenen Zahlen eine Tabelle der D^{15}. von konz. H_2SO_4 berechnet, die von D. 1,8384 (100%) bis zum Maximum 1,8432 (97,50%) u. von da bis 1,8200 (89,97%) um je eine Einheit der vierten Dezimale fortschreitend die entsprechende Konzentration angiebt. Sind Zweifel vorhanden, ob ein zwischen 1,8384 u. 1,8432 liegender Wert einer höheren oder einer niederen Konzentration als 97,50% entspricht, so mufs die Säure mit 4—5% W. verdünnt u. D^{15}. nochmals bestimmt werden. (JSI. **9**. 479—80. 31/5.) BODLÄNDER.

P. J. Hartog, *Über Sulfite. Normales Kaliumsulfit* erhält man durch Lösen von 100 g KOH in 200 ccm O-freiem W., Sättigen der Lsg. mit SO_2 und Hinzufügen von 100 g KOH, in möglichst wenig W. gel. Nach dem Verdunsten im Vacuum und in N-Atmosphäre erhält man kleine, wasserfreie, hexagonale Prismen, weniger l. in h., als in k. W. *Normales Natriumsulfit* wird in analoger Weise dargestellt; das Salz enthält gewisse Mengen eines mit $7H_2O$ krystallisierenden Salzes. *Natriumkaliumsulfit:* $NaKSO_3$ entsteht durch Zusatz von NaOH zu Kaliumanhydrosulfit. Ist die Lsg. eines solchen Doppelsulfits schon teilweise oxydiert und wird hierauf konz., so scheidet sich zunächst $Na_2SO_3.7H_2O$ aus, dann krystallisiert das Doppelsulfit u. schliefslich K_2SO_4. An der Oxydation scheint sich nur das Kaliumsulfit zu beteiligen. Konz. man eine Lsg. äquivalenter Mengen Kalium- u. Ammoniumsulfit, so krystallisiert zunächt Kaliumanhydrosulfit aus, sodann Ammoniumsulfitmonohydrat gemischt mit Kaliumsulfitmonohydrat. In Ggw. von viel überschüssigem NH_3 entstanden hexagonale Prismen von der Zusammensetzung $1{,}14(NH_4)_2O$, $0{,}86K_2O_2SO_2$ begleitet von nadelförmigen Krystallen von Zus. $(K_2O)_{10}(NH_4)_2O$, $11SO_2 + 11H_2O$, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur zers., im geschlossenen Rohr erhitzt (in N-Atmosphäre), Ammoniumsulfit abgeben. Natriumammoniumsulfit konnte nicht dargestellt werden. Das Doppelsulfit, $2Na_2O.K_2O.4S_2O + 9H_2O$, erhält man durch Sättigung einer Lsg. von 2 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. K_2CO_3 mit SO_2, wobei K_2CO_3 erst nach Einw. von SO_2 zugefügt werden darf. Ansehnliche Krystalle, welche bei 90° noch nicht zers. werden. Die Verb. $2Na_2O(NH_4)_2O.4SO_2 + 9H_2O$ scheidet sich stets aus Mischungen von Natrium- und Ammoniumsulfit aus; entsteht leicht krystallinisch durch Einleiten von NH_3 in gesättigte Lsg. von Natriumsulfit.

Die Wärme bei der Auflösung des normalen Natriumsulfits ist —1,75 Kalorien, die bei der Lsg. von $NaKSO_3$ —1,19 Kal., die einer Lsg. von wasserhaltigem Natriumsulfit in einer solchen von Kaliumsulfit —11,01 Kal., die bei der Bildung des

Doppelsalzes +3,76 Kal. Löst man das Doppelsulfit, $2Na_2O.K_2O.HSO_2 + 9H_2O$, so beträgt die Wärme —30,39 Kal., die bei der Einw. von NH_3 auf Natriumanhydrosulfit +15,68 Kal.; wirkt eine Lsg. von $2Na_2SO_3$ auf $(NH_4)_2S_2O_5 + 9H_2O$, so ist die Wärme +19,62 Kal. (AmPh. **20**. Nr. 3; RPha. **1**. 174.) HEFELMANN.

Robert Otto u. **Adelbert Rössing**, *Entgegnung auf Hrn. Arthur Michael's „Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing: Über die Ersetzbarkeit des Natriums im Phenylsulfoessigäther durch Alkyle"* (**90**. I. 758). Es ist den Vff. auch unter Verwendung von möglichst wasserfreiem A. nicht gelungen aus Phenylsulfonatracetessigester und Halogenäthyl α-Phenylsulfobuttersäureester oder dessen Spaltungsprodukt — Propylphenylsulfon — zu erhalten. Allerdings genügt ein Wassergehalt von 0,3% im A., um völlige Verseifung des Esters und Spaltung in Phenylmethylsulfon zu bewirken. (B. **23**. 1647—53. 23/6. [21/5.] Braunschweig. Technische Hochschule.) WAGNER.

A. Fock u. **K. Klüss**, *Zur Kenntnis der thioschwefelsauren Salze IV.* (III. **90**. I. 664). *Thioschwefelsaures Kaliumkadmium*, $5K_2S_2O_3.3CdS_2O_3$ aus $K_2S_2O_3$ und $Cd(CH_3COO)_2$, monosymmetrische Nadeln, 1,3203 : 1 : 0,95646, β 87°34'; $3K_2S_2O_3.CdS_2O_3 + 2H_2O$, entsteht bei grofsem Überschufs an $K_2S_2O_3$ (6 : 1) auf Zusatz von A., monosymmetrisch, 1,5103 : 1 : 0,9631, β 79°21'; *thioschwefelsaures Natriumkadmium*, $3Na_2S_2O_3.CdS_2O_3 + 16H_2O$ — das JOCHUM'sche Salz, monosymmetrisch, 1,136 : 1 : 0,3492, β 76°25'; $3Na_2S_2O_3.CdS_2O_3 + 3H_2O$ entsteht wie voriges und folgende durch A. aus Lsg. von $Na_2S_2O_3$ und $Cd(CH_3COO)_2$, aber wenn kein überschüssiges $Na_2S_2O_3$ vorhanden ist, asymmetrisch. Die Salze von VORTMANN und PADBERG (**89**. II. 905) $Na_2S_2O_3.2CdS_2O_3 + 7H_2O$ und $Na_2S_2O_3.3CdS_2O_3 + 9H_2O$ konnten nicht erhalten werden; *thioschwefelsaures Ammoniumkadmium*, $3(NH_4)_2S_2O_3.CdS_2O_3 + 3H_2O$ aus $Cd(CH_3COO)_2$ und überschüssigem $(NH_4)_2S_2O_3$ durch A., monosymmetrische Tafeln, 0,9760 : 1 : 1,0026, β 83°45'; $3(NH_4)_2S_2O_3.CdS_2O_3 + H_2O$ nur einmal erhalten, rhombische Tafeln, 0,4317 : 1 : 0,4187; $(NH_4)_2S_2O_3.CdS_2O_3$ aus 2 Mol. Cd-Acetat u. 3 Mol. $(NH_4)_2S_2O_3$ durch A., monosymmetrisch, 0,8216 : 1 : 1,5560, β 82°15'; *thioschwefelsaures Bariumkadmium*, $2BaS_2O_3.CdS_2O_3 + 8H_2O$ durch Digestion von 1 Mol. $CdSO_4$ mit 2 Mol. BaS_2O_3 und Auskochen mit W., gelbliche Nadeln, asymmetrisch, 0,9871 : 1 : 0,8595, A 79°30', B 94°15', C 57°37', α 80°15', β 91°37', γ 57°50', wl. in W.; $3BaS_2O_3.CdS_2O_3 + 8H_2O$ aus dem vorigen durch A., 0,6997 : 1 : 0,6441, A 94°8', B 90°30', C 79°15', α 94°18', β 91°18', γ 79°11', wl. in W.; *thioschwefelsaures Strontiumkadmium*, $3SrS_2O_3$ und $CdS_2O_3 + 10H_2O$ aus 4 Mol. SrS_2O_3 und 1 Mol. $Cd(CH_3COO)$ durch A. (B. **23**. 1753—64. 23/6. [12/6.] Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. B. Readman, *Ein Bericht über die Darstellung von Phosphor* II (**90**. I. 776). Es erscheint bei der grofsen, zur Darst. von Phosphor nach der bisherigen Methode erforderlichen Fabrikeinrichtung, den vielen Verlusten an Phosphor u. den grofsen Kosten zweckmäfsiger, den Phosphor direkt in einem Prozesse durch Zusammenschmelzen von Phosphaten, Sand u. Kohle zu gewinnen. Hauptschwierigkeit bot die Schwerschmelzbarkeit des Gemisches bei Anwendung von Kalkphosphat. Wird Thomasschlacke verwandt, so schmilzt das Gemisch leicht, aber es wird kein Phosphor frei, sondern es bildet sich Eisenphosphid. Durch Verarbeitung eines Gemisches von Kalkphosphat mit Thomasschlacke erhält man eine ziemlich leicht schmelzbare Schlacke u. etwa 50% des Phosphors. Bei sehr hohen Temperaturen erreichte es Vf. schliefslich, aus Kalkphosphat ohne Anwendung von Flufsmitteln 72,2% des darin enthaltenen Phosphors zu gewinnen. Über die im grofsen Mafsstabe angestellten Versuche des Vfs. wird derselbe später berichten. (JSI. **9**. 473—76; Glasgow and Scottish Section. [6/5.*].) BODLÄNDER.

H. Grimshaw, *Notiz über die Zersetzung des Magnesium- und Calciumchlorids durch die Wärme.* $MgCl_2$ verliert schon bei dreistündiger Erwärmung auf 117° einen

Teil seines Chlors, während $CaCl_2$ auch bei 165° noch unzersetzt bleibt. Die Zers. des $MgCl_2$ bei so niedrigen Temperaturen, denen Gewebe, die bei der Appretur damit imprägniert werden, während der Fabrikation u. des Gebrauches zuweilen ausgesetzt sind, bewirkt Brüchigwerden derselben infolge der Einw. von Chlor oder HCl, während die Anwendung von Chlorcalcium ungefährlicher ist. (JSI. **9**. 472—73; Liverpool Section. [1/4.*].) BODLÄNDER.

A. Ditte, *Einwirkung der Schwefelsäure auf Aluminium.* (An. [6.] **20**. 404—15. — C. **90**. I. 794. 930.) ARENDT.

Alex. von Asbóth, *Der künstliche Kryolith und die Dissociation des Fluoraluminiums.* Aus einer Mischung von NaCl, Al_2Cl_6 oder Al_2F_6 wird bekanntlich Al durch Na reduziert. Da Mg nach den Verss. von CL. WINKLER in gröfserem oder geringerem Mafse sämtliche Metalle aus ihren Verbb. austreibt, so versuchte Vf. in Erwägung, dafs Zn mit dem Mg in seiner chemischen Wirkung sehr verwandt ist, mittels Zn in Ggw. von NaCl Verbb. des Al zu reduzieren. Der erwartete Erfolg blieb aus, dagegen machte Vf. beim Zusammenschmelzen von Zn, NaCl und Al_2F_6 die interessante Beobachtung, dafs sich wahrscheinlich zufolge der Gleichungen:

$$Al_2F_6 + O_3 = Al_2O_3 + F_6$$
$$6NaCl + F_6 = 6NaF + Cl_6$$
$$6NaF + Al_2F_6 = Na_6Al_2F_{12}$$

ein Prozefs abspielt, als dessen Prod. neben Al_2Cl_6, $ZnCl_2$ künstlicher Kryolith, $Na_6Al_2F_{12}$, gebildet wird. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit h. W. bleibt letztere Verb. als rosafarbenes Pulver zurück, das amorph ist, bei gröfserer Hitze jedoch zu schmelzen scheint, körnige Beschaffenheit und weifse Farbe annimmt. Die Analyse ergab: 28,73% Al und 15,40% Na, entsprechend 46,88% Kryolith. Künstlichen Kryolith erhielt Vf. auch, ohne Anwendung von Zn, als er in dünnflüssiges, schm. NaCl nach u. nach Al_2F_6 eintrug u. bis zum Aufhören der Cl-Entwickelung weiter erhitzte. Trotzdem die Mischungsflüssigkeiten nie abgewogen wurden, entstanden bei verschiedenen Verss. stets Kryolithe ähnlicher Zus., z. B. 1. 42,52% $Na_6Al_2F_{12}$; 8,42% Al_2F_6; 38,21% Al_2O_3; 7,38% Fe_2O_3; 4,03% SO_3; 2. 42,51% $Na_6Al_2F_{12}$; 16,14% Al_2F_6; 30,84% Al_2O_3; 7,38% Fe_2O_3; 4,15% SO_3. — Fe_2O_3 und SO_3 sind Verunreinigungen, welche aus dem Al_2F_6 stammen. Das Erscheinen gröfserer Mengen Al_2O_3 erklärt Vf. im ersten Falle dadurch, dafs beim Zusammenschmelzen mit Zn das frei gewordene Al oxydiert wurde. im zweiten Falle durch die Dissociation von Al_2F_6, d. h. F entwich, damit sich Oxyd bilden konnte. Die experimentelle Begründung dieser Hypothese, zufolge deren dem Vf. die Darst. des F als möglich erscheint, behält sich Vf. vor. (ChZ. **14**. 868—69.) HEFELMANN.

A. Ditte, *Wechselwirkung der Mercurohaloidsalze auf Alkalihaloidsalze.* Eine konz. Lsg. von Cyankalium zers. Quecksilberchlorür unter Abscheidung von metallischem Hg. Die einfache Zers. des Chlorürs in gelöstes Chlorid und Hg würde —11,1 cal. absorbieren, welche durch die 0,2, die das Quecksilberchlorid entwickelt, indem es die gelöste Verb. HgCyKCy bildet, nicht kompensiert werden können. In der That verläuft die Rk. anders. Das System HgCl gelöst + KCy gelöst, dessen Bildung 94,5 cal. entwickelt, verwandelt sich in das System HgCy gelöst + KCl gelöst, welches, unter Entwickelung von 110,9 cal. gebildet, dem thermischen Maximum entspricht. Da das Doppelsalz in dem Überschusse des KCy gelöst bleibt, so hat man die exothermische Reaktion:

Hg_2Cl + 2KCy gelöst = HgCy.KCy gelöst + KCl gelöst + Hg . . . +11,8.

Dasselbe tritt ein, wenn man KJ auf Calomel einwirken läfst:

$2Hg_2Cl$ + 3KJ gelöst = 2HgJ.KJ gelöst + 2KCl gelöst + 2Hg . . . +12,1.

Dagegen sind die Rkk. mit Brom- und Chlorkalium endothermisch. Auch das Quecksilberbromür wird in der Kälte durch eine konz. Lsg. von Cyankalium und Jodkalium zers. und l. sich bis auf einen aus Hg bestehenden Rückstand auf. Diese Rkk. sind exothermisch. Die Rk. mit Bromkalium ist dagegen endothermisch:

$Hg_2Br + 2KCy$ gelöst $= HgCyKCy$ gelöst $+ KBr$ gelöst $+ Hg$ . . . . $+7{,}7$
$2Hg_2Br + 3KJ$ gelöst $= 2HgJ.KJ$ gelöst $+ 2KBr$ gelöst $+ 2Hg$ . . . $+4{,}3$
$Hg_2Br + KBr$ gelöst $= HgBr.KBr$ gelöst $+ Hg$ . . . . . $-6{,}2$

Die Rk. zwischen Quecksilberjodür und Cyankalium ist schwach exothermisch und erfordert daher schwaches Erwärmen. Die Rk. zwischen Hg_2J und KJ ist endothermisch, ebenso zwischen Hg_2J und KBr und KCl.

Obwohl viele dieser Rkk. endothermisch sind, so lassen sie sich doch, wie der Vers. zeigt, ausführen. Calomel, welcher in der Kälte von KCl nicht angegriffen wird, wird grau beim Erhitzen mit den Lsgg. dieses Salzes, und dasselbe läfst sich in den andern Fällen beobachten. Man begreift nun leicht, warum diese endothermischen Rkk. sich vollziehen, wenn man bedenkt, dafs die Mercurohaloidsalze vom W. schwach disociiert werden. Bringt man ein alk. Haloidsalz in Berührung mit dem disociierten Quecksilberhaloidsalz, so vereinigen sich beide zu einem Doppelsalz, wodurch das Gleichgewicht zerstört und zu weiteren Zerss. Veranlassung gegeben wird. (Cr. **110**. 1330—33. [23/6.*].) SACHSSE.

L. Ouvrard, *Lithium-, Beryllium-, Blei- und Uranphosphate.* Dieselben werden durch Auflösen der Metalloxyde oder Carbonate in schm. Alkaliphosphaten dargestellt. *Lithiumphosphate.* Das Li-Carbonat in k-Phosphat mit oder ohne Zusatz von KCl gelöst, giebt $3LiOPO_3$ in orthorombischen Krystallen. Bei Anwendung von Na-Metaphosphat erhält man $2PO_5.3LiO.NaO$ in wahrscheinlich klinorhombischen Prismen, unl. in W., l. in Säuren. Dasselbe Prod. erhält man bei Anwendung von LiCl statt des Carbonates. Na-Pyro- u. -Orthophosphat geben mit Li-Carbonat-Phosphat oder -Chlorid das Salz $PO_5.2LiO.NaO$; Zusatz von überschüssigem Li-Carbonat giebt $PO_5.3LiO$. — *Beryllumphosphate.* Be-Carbonat giebt mit Meta-, Pyro- oder Orthophosphat von K nur $PO_5.2BeO.KO$ in orthorhombischen Prismen. Na-Metaphosphat hat WALLROTH das Salz $PO_5.2BeO.NaO$ in hexagonalen Tafeln gegeben, in k. Säuren wl., unl. in Essigsäure, unschmelzbar auf Platinblech. Vf. hat diese Zus. verificiert u. beobachtet, dafs man ein Prod. von gleicher Formel auch mit Na-Pyrophosphat erhält, namentlich nach Zusatz von NaCl zu dem Gemische. Die Verb. hat Ähnlichkeit mit dem natürlichen Beryllonit. Na-Orthophosphat giebt ein anderes Prod. von der Zus. $PO_5.BeO.2NaO$. — *Bleiphosphate.* K-Metaphosphat l. leicht PbO, aus der schm. M. isoliert man durch sd. W. Bleipyrophosphat $PO_5.2Pb$ in Oorthorhombischen Prismen, isomorph mit den Pyrophosphaten von Ba u. Sr. Das Salz ist schmelzbar u. leicht in verd. Säuren l., D^{20}. 5,8. Pyro- u. Orthophosphat von K. geben unter denselben Bedingungen ein durch sd. W. veränderliches Prod. $PO_5.2PbO.KO$. Na-Metaphosphat giebt bei langsamem Abkühlen nach Auflösen von PbO in Dunkelrotglut die Verb. $9PO_5.10PbO.8NaO$ in durchsichtigen Blättchen. Bei Anwendung einer gröfseren Menge von PbO u. bei lebhafter Rotglut erhält man das schon beschriebene Pyrophosphat $PO_5.2PbO$. Na-Pyrophosphat giebt glänzende, kleine Prismen $PO_5.2PbO.NaO$. Durch Zusatz von NaCl in mäfsiger Menge zu dem Gemische, erhält man gröfsere Kr. desselben Salzes, bei überschüssigem NaCl erhält man indes ein Bleichlorophosphat. — *Uranphosphate.* K-Metaphosphat giebt beim Zusammenschmelzen mit Ur_2O_3 das Pyrophosphat, $PO_5.Ur_2O_3.KO$, in welchem das Oxyd des Uranyls die Rolle eines Monoxyds spielt, gelbe orthorhombische Prismen, D^{20}. 4,2. Die Krystallisation wird durch Zusatz von KCl befördert, wobei man beinahe meſsbare Krystalle erhält. K-Phosphat giebt unter denselben Umständen $PO_5.2Ur_2O_3.KO$. K-Orthophosphat giebt $PO_5.Ur_2O_3.2KO$ in gelben Prismen. Na-Metaphosphat liefert mit

Ur_2O_3 das Pyrophosphat, $PO_5.Ur_2O_3.NaO$, in schwefelgelben, glänzenden klinorhombischen Prismen. NaCl verhält sich hier wie oben KCl. Na-Pyrophosphat l. grofse Mengen von Ur_2O_3, giebt aber nur in W. l. Produkte, wenn man nicht vollständig mit Ur_2O_3 sättigt. In letzterem Falle kann man mit W. das Salz $PO_5.Ur_2O_3.2NaO$ isolieren. Na-Orthophosphat giebt die gleiche Verb., vermischt mit etwas Na-Uranat. (Cr. **110**. 1334—36. [23/6.*].) SACHSSE.

G. Geisenheimer, *Verbindungen der Phosphoriridiumchloride mit Arsenchlorür.* Das früher (**90**. I. 1019) vom Vf. beschriebene Chlorid $Ir_2P_2Cl_{15}$ l. sich leicht in Arsenchlorür. Erhitzt man die Lsg. auf 250° u. läfst dann abkühlen, so ändert die Fl. ihre hellgelbe Farbe, wird rotschwarz u. setzt prismatische rubinrote Krystalle ab. Bei nochmaligem Erhitzen auf 250° wird die Fl. wieder gelb, beim Erkalten wieder schwarz u. die Krystalle erscheinen wieder. Letztere rasch mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, haben die Zus. $2(Ir_2P_2Cl_{15}).5AsCl_3$. Man erhält dieselbe Verb., wenn man Iridiumdioxydhydrat mit Arsenchlorür u. einem sehr grofsen Überschufs von Phosphorpentachlorid auf 300° erhitzt. Man reinigt dann die Krystalle durch Auswachen mit Arsenchlorür bei 100°. Das neue Chlorid l. sich leicht in W. unter Entwickelung von HCl, beim Abdampfen erhält man eine tiefrote sirupöse M., welche die entsprechende Säure darstellt. Vf. hat die K- u. Pb-Salze derselben dargestellt. Wendet man statt eines grofsen Überschusses von PCl_5, wie bei der vorigen Darst., nur soviel davon an, als sich in dem $AsCl_3$ l. kann, so erhält man schwarze Nadeln mit violettem Reflex, die mit CS_2 gewaschen werden. Ihre Formel ist $Ir_2Cl_3.2PCl_3.2AsCl_3$. Dieselben l. sich mit violetter Farbe in W. (Cr. **110**. 1336—37. [23/6.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

K. Bieler u. **B. Tollens**, *Über das „Fucusol" genannte Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol.* Das von STENHOUSE aus Fucusarten durch Destillation mit Schwefelsäure hergestellte, dem Furfurol sehr ähnliche *Fucusol* wird in der Litteratur als mit jenem isomer ausgeführt, ist aber, wie schon kurz von den Vff. mitgeteilt (**90**. I. 256), nur ein Gemenge von Kleienfurfurol u. etwas *Methylfurfurol*, $C_6H_8O_2$ (K. 182—184°, Fl.). Letzteren Körper isolierte auch HILL (**89**. I. 508) aus von der Dest. des Holzes stammendem Furfurol, u. MAQUENNE (**89**. II. 867) aus Fucusol. Eine bessere Ausbeute als mittels Schwefelsäure erhielten Vff. beim Destillieren (Temp. des Ölbades 160—170°, 8—10 Stdn.) von SEETANG (Fucus nododus aus Helgoland) (1 kg), mit Salzsäure (38% ig, 800 g) u. W. (2400 g), wobei aus dem mittels $CaCO_3$ abgesättigten Destillate das Rohfucusol (ca. 16 g) durch Konzentrationsdestillationen mit Kochsalz als ein gelbes Öl abgeschieden wurde. Das aus dem Fucusol durch fraktionierte Destillation gewonnene Furfurol, $C_5H_4O_2$ (K. 159—161°) erwies sich nebst seinen Derivaten Hydramid, Furfurin (F. 115—116°, Nadeln), Pyroschleimsäure (F. 133—134°) identisch mit dem Furfurol aus Kleie u. dessen Derivv. Das aus dem Fucusol durch fraktionierte Dest. erhaltene Methylfurfurol zeigt folgende Rkk.: 1. Feuchtes Anilinacetpapier färbt sich zuerst mehr gelb, dann tief orangerot, nicht aber schön kirschrot wie bei Furfurol (HILL); 2. in A. (5 ccm 90%ig) gelöst, bewirkt Methylfurfurol (1 Tropfen) bei Zusatz von konz. Schwefels. (1 ccm) tiefgrüne Färbung (MAQUENNE). — Derivate: 1. *Methylfurfurolhydramid*, $(C_6H_6O)_3N_2$ (F. 86—87°, weifse Nadeln), mittels konz. Ammoniakflüssigkeit; 2. *Methylfurfurin*, eine ölige Fl.; 3. *Methylfurfurinplatinchlorid*, $(C_{18}H_{18}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$, gelbe Blättchen; 4. *Methylpyroschleimsäure* (F. 108°, Nädelchen durch Sublimation), liefert mit Schwefelsäure u. Isatin eine schön grüne Rk.; das Ammonsalz mit Eisenchloridlsg. einen braunen Nd. — Als Vff. ein Gemenge von Furfurol u. Methylfurfurol mittels konz. alkoh. Kalis auf Pyroschleimsäure verarbeiteten, erhielten sie eine Säure

vom F. 124—126° (STENHOUSE's β-Pyroschleimsäure schm. bei 130°). Aus dem Fucus liefs sich durch Erhitzen (ca. 6 Stdn., 100°) mit verd. Schwefelsäure (2%ig) etc. ein Zucker abscheiden, welcher bis jetzt nicht zum Krystallisieren gebracht wurde. Derselbe liefert Furfurol oder Methylfurfurol u. ein Hydrazon (F. 163—165°, weifse, mikroskopische Rhombentäfelchen), welches dem Rhamnosehydrazon (F. 153—156°) ähnlich ist, aber höher schm. als letzteres. Mit W. u. esssigs. Phenylhydrazin liefert der Zucker ein *Osazon* (F. 154—156°), welches nahezu den F. von Arabinosazon u. Xylosazon zeigt. (A. **258**. 110—28. 7/6. [4/4.] Göttingen. Agrikult.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

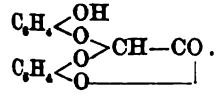
H. Causse, *Einwirkung von Chloral auf Resorcin.* 100 g Resorcin werden in 1 l W. mit 20 g Na-Disulfat gelöst und dazu 50 g Chloralhydrat gesetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich bei ruhigem Stehen farblose, seidenglänzende Nadeln ab, später bilden sich rötliche Krystalle, worauf man die Mutterlauge abgiefst, auswäscht und an der Luft vor Licht geschützt trocknet. Die farblosen Krystalle enthalten kein Chlor mehr, sie sind unl. in W., Bzl., l. in A., Ä. u. alk. Fll., welche letztere an der Luft eine prachtvolle Fluoreszenz annehmen. Die Zus. der Krystalle ist $C_{14}H_{12}O_6$, bei 70—80° getrocknet $C_{14}H_{10}O_5$. Erhitzt man dieselben mit Essigsäureanhydrid, so l. sie sich langsam auf, nach Abdunsten desselben bleiben weifse Krystalle, die mit Ä. gewaschen u. daraus umkrystallisiert die Zus. $C_{14}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$ haben. Bei der Einw. des Chlorals auf Resorcin bildet sich zunächst:

$$2C_6H_4{<}^{OH}_{OH} + CCl_3{-}CHO = {C_6H_4{<}^{OH}_{O}\!>}CH{-}CCl_3 + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad {C_6H_4{<}^{O}_{OH}}$$

In Berührung mit W. verliert die CH_3-Gruppe ihr sämtliches Chlor:

$${C_6H_4{<}^{OH}_{O}\!>}CH{-}CCl_3 + 2H_2O = {C_6H_4{<}^{OH}_{O}\!>}CH{-}CO_2H + 3HCl$$
$${C_6H_4{<}^{O}_{OH}} \qquad\qquad\qquad\qquad {C_6H_4{<}^{O}_{OH}}$$

und verwandelt sich in Glyoxylresorcinacetal, während das Prod. der Entwässerung ($C_{14}H_{10}O_5$) die nebenstehende Formel erhält:



— *Einwirkung der Glyoxylsäure auf das Resorcin.* Man teilt eine Lsg. von Glyoxylsäure in zwei Hälften und l. in der einen 2 Tle. Resorcin auf 1 Tl. Säure. Die klare Lsg. wird auf dem Wasserdade erhitzt und dann die zweite Hälfte tropfenweise zugesetzt, wobei sich weifse Krystalle bilden. Dieselben sind den oben beschriebenen in jeder Beziehung ganz ähnlich und haben ebenfalls die Zus. $C_{14}H_{12}O_6$. — *Einwirkung von Äthylaldehyd auf Pyrogallol.* Man l. 50 g Pyrogallol in 500 ccm W., welche 5 g Schwefelsäure und 25—30 ccm gewöhnliche Aldehydlösung enthalten. Die Fl. wird auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie sich stark bräunt. Nach Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure scheiden sich Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt werden. Dieselben sind farblos, unl. in W., Bzl., Chlf., wl. in A. u. Ä., ll. in Ammoniak und alk. Fll. Die Verb. krystallisiert mit 2 Mol. W., ihre Formel ist $C_8H_8O_3 + 2H_2O$. Ihre Bildung erfolgt nach:

$$C_2H_4O + C_6H_6O_2 = 2H_2O + C_6H_3{<}^{O}_{O}\!>CH{-}CH_3.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad {}^{OH}$$

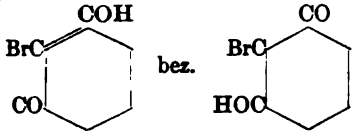
Das Krystallisationswasser geht schon bei 30° über Schwefelsäure zur Hälfte weg, wobei $C_8H_8O_3.H_2O$ bleibt und die Verb. violett wird. Über 80° entweicht das letzte Mol. W. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Verb. bei 140° entsteht $C_{12}H_{10}O_4$, indem der Hydroxylwasserstoff durch C_2H_3O ersetzt wird, prismatische, weifse Krystalle, welche bei 280° schm. (BPar. [3.] **3**. 861—67.) SACHSSE.

H. Erdmann, *Über β- und δ-Benzallävulinsäure.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf Lävulinsäure in alkal. wss. Lsg. entsteht nicht, wie E. Erlenmeyer jun. (**90**. I. 392) angiebt, β-Benzallävulinsäure, sondern nach Vf. *δ-Benzallävulinsäure*, $C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (F. 120°, weifse Blätter aus W.). Letztere nach der noch zu beschreibenden verbesserten Methode in guter Ausbeute (½ kg in 2 Tagen) zu gewinnende Säure unterscheidet sich von der isomeren β-Benzallävulinsäure (**89**. II. 1026) (F. 125°, spiefsige Krystalle) aufser durch F. u. Gestalt folgendermafsen: 1. Die δ-Säure liefert bei der trockenen Dest. kein 3-Aceto-1-naphtol; 2. Essigsäureanhydrid verwandelt dieselbe schon in der Kälte in einen neutralen Körper (die β-Säure krystallisiert aus Essigsäureanhydrid unverändert); 3. Wasserstoff in stat. nasc. wandelt sie in δ-Benzyllävulinsäure oder Hydrocinnamylpropionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2COCH_2.CH_2.CO_2H$ (F. 87—88°); (β-Benzyllävulinsäure, F. 98—99°); 4. die δ-Säure liefert das *Oxim*, $C_{12}H_{13}O_3N$ (F. 148—149°, dünne, gelbl. Prismen, Rk. sauer, l. in Alkalien), während die β-Säure mit Hydroxylamin unter Austritt von 2 Mol. W. u. Bild. von *Benzlävoxim*, $C_{12}H_{11}O_2N$ (F. 94°, dicke, wasserhelle Prismen, Konstitution unbekannt) (**89**. II. 1025) reagiert; 5. die Salze beider Säuren sind völlig verschieden; 6. die δ-Säure braucht zur Lsg. dreimal soviel sd. W. als die β-Säure. Beide Säuren lassen sich bei Anwendung einer Mineralsäure als kondensierendes Mittel in wss. Lsg. aus ihren Komponenten gewinnen. Bei Kondensation von m-Chlorbenzaldehyd mit Lävulinsäure in alkal. Lsg. entsteht die Säure $C_{12}H_{11}ClO_3$ (F. 128°, bildet bei der Dest. kein Chloracetonaphtol), welche jedenfalls m-chlorierte δ-Benzallävulinsäure ist. β-Benzallävulinsäure selbst kondensiert sich mit Benzaldehyd in alkal. Lsg. zu *β-δ-Dibenzallävulinsäure*, $C_6H_5CH{=}CH.CO.C(CHC_6H_5).CH_2.CO_2H$ (F. 146°). Die reaktionsfähigsten Wasserstoffatome des lävulinsauren Natrons sind sonach andere, als diejenigen der freien Lävulinsäure, was sich nicht nur bei der Einw. von Aldehyden, sondern auch bei der Substitution des Wasserstoffes durch Halogen zeigt. Analoge Beobachtungen lassen sich auch bei anderen Ketonsäuren machen, u. hofft Vf., das diese Erscheinungen beherrschende allgemeine Gesetz bald aussprechen zu können. (A. **258**. 129—33. 7/6. Halle.) Wachter.

O. Hesse, *Einige Bemerkungen über Chinin, Cinchonidin und Isomere derselben.* Mittels eines mit einem Normalthermometer der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg verglichenen Thermometers wurden bei Anwendung des Roth'schen Apparates (B. **19**. 1970) folgende FF. festgestellt: 1. *Für direkt wasserfrei krystallisiertes Chinin oder Chininanhydrid*, F. im Mittel 174,7°; dasselbe ist isomer mit Chinin u. wird vom Vf. zum Unterschiede mit *Homochinin* bezeichnet; 2. für das durch Erhitzen (120°) aus dem Trihydrat u. aus der Benzolverb. $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_6$ erhaltene *wasserfreie Chinin*, F. im Mittel 171,8°. Die von Lenz für das durch Fällung dargestellte reine Chinin erhaltene F.-Differenz 170,4—174,4° rührt wohl von der Anwesenheit des höher schm. Homochinins her. Letzteres bildet sich namentlich, wenn eine Auflösung von Chinin in gewissen indifferenten Lösungsmitteln, z. B. verd. A., längere Zeit einer Temperatur von 30° ausgesetzt wird; bei längerer Einw. von verd. Schwefels. verwandelt es sich wieder in das gewöhnliche Chinin. Eine rasche Umwandlung des Homochinins in Chinin findet beim Lösen des ersteren in verd. Schwefelsäure bei gelinder Wärme statt, wobei nur das bekannte Chinindisulfat entsteht; 3. für das *Cinchonidin* ergab sich der F. im Mittel 202,4°, u. 4. für *Homocinchonidin* F. im Mittel 207,6°. Bei diesen wird dasselbe Verhältnis wie zwischen Chinin u. Homochinin gefunden. Reines Cinchonidin (1 g) löst sich beim gelinden Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (25%ig, 8 ccm) unverändert unter Bild. von Cinchonidintetrasulfat, während Homocinchonidin, auf gleiche Weise behandelt, in Cinchonidin übergeführt wird; das aus dem hierbei gewonnenen krystallisierten Cinchonidintetrasulfat abgeschiedene Alkaloid schm. nämlich bei 203

bis 204°. Umgekehrt wird Cinchonidin leicht in Homocinchonidin verwandelt, wenn die verd. schwefels. Lsg. in geschlossenem Rohre 6—8 Std. auf 140° erhitzt wird, wonach keine Krystallisation erfolgt u. das ausgeschiedene Alkaloid den F. des Homocinchonidins besitzt; nach mehreren Tagen beginnt jedoch auch hier die Krystallisation u. das Homocinchonidin wird in Cinchonidin zurückverwandelt.

Das früher (A. **205**. 327) vom Vf. beschriebene β-Cinchonidin, welches aus Cinchonidin mittels Salzsäure erhalten worden war, erwies sich als in der Hauptsache aus Homocinchonidin bestehend, so daſs das Cinchonidin beim Erhitzen (140°) mit Salzsäure (D. 1,125) anfänglich in Homocinchonidin übergeführt wird, das sich dann seinerseits weiter in Apocinchonidin verwandelt. Bei Anwendung von entsprechend konzentrierter Schwefels. geht aber diese Umwandlung nicht über das erste Stadium hinaus. Ähnlich verhalten sich die Bromtetraäthylphloroglucine von HERZIG und ZEISEL (**90**. I. 116), von welchen die β-Verb. eine Rückverwandlung in die α-Verb. erfährt. Beide Substanzen sind nach dem Vf. wahrscheinlich strukturidentisch, dagegen stereochemisch isomer, nämlich:



wie auch SKRAUP u. WÜRSTL z. B. vom Chinin, Conchinin u. Chinicin annehmen. Chinin u. Cinchonidin enthalten mindestens je eine doppelte Kohlenstoffbindung (Bild. von Hydrochinin u. Hydrocinchonidin); dahingestellt bleibt aber, ob mit der Annahme einer Veränderung dieser Bindung das obige Verhalten von Chinin u. Homochinin, resp. von Cinchonidin u. Homocinchonidin vollständig erklärt ist. (A. **258**. 133—44. 7/6. [18/4.].) WACHTER.

H. Lochert, *Muscarin und seine höheren Homologen.* Nach den Unterss. von SCHMIEDEBERG u. KOPPE hat das Muscarin die Formel $(CH_3)_3N(OH)—CH_2—CHO + H_2O$. Eine Synthese dieser Verb. wurde später (**75**. 629; **76**. 554) von SCHMIEDEBERG u. HARNACK mittels Cholin ausgeführt. Auf den Rat von GRIMAUX unternahm Vf. eine neue Synthese derselben Verb., wobei die Einw. von Trimethylamin $(CH_3)_3N$ auf Bromacetal $CH_2Br—CH(OC_2H_5)_2$ benutzt wurde. Hierbei entstand die krystallisierende Verb. $(CH_3)_3NBr—CH_2—CH(OC_2H_5)_2$, welche, mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, die stark alk. Base $(CH_3)_3NOH—CH_2—CH(OC_2H_5)_2$ liefert. Die weitere Beschreibung dieser Base, deren Existenz schon früher vom Vf. angezeigt wurde (vgl. **89**. I. 508) soll indes erst später erfolgen, Vf. hebt in der vorliegenden Arbeit hervor, daſs er die Einw. von Bromacetal noch auf Triäthylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin u. Collidin untersucht habe, dabei aber auf groſse Schwierigkeiten gestoſsen sei, welche die Veröffentlichung der Resultate noch verzögern. Er beschreibt zunächst nur das *Diäthylmuscarinpyridin und seine Salze.* Man erhitzt Pyridin mit Bromacetal in molekularen Verhältnissen auf 80°, wobei sich nach einigen Stunden zwei Schichten bilden, die sich nach fortgesetztem Erwärmen in eine krystallinische M. verwandeln. Das gereinigte Prod. hat Formel $C_5H_5NBr—CH_2—CH(OC_2H_5)_2$ u. giebt mit Platinbromid einen amorphen, roten, unl. Nd. Mit Silberoxyd entsteht die sirupförmige Base $C_5H_5NOH—CH_2—CH(OC_2H_5)_2$. Auch die Salze dieser Base sind sirupförmig. (BPar. [3.] **3**. 858—61.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Piefke, *Aphorismen über Wasserversorgung. II. Einrichtung und Betrieb von Filteranlagen.* Vf. beschreibt in Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (**90**. I. 801) den Betrieb u. die Einrichtung von Sandfiltern. Als Ausgangspunkte dienen ihm hierbei die beiden Berliner Filterwerke vor dem Stralauer Thor, welches Spreewasser filtriert, und das Tegeler Wasserwerk, in welchem Tegeler See-W. gereinigt wird.

Die Beschreibung soll dem Hygieniker bei seiner Orientierung über Filterwerke eine Stütze bieten und behandelt folgende Anlagen: die Saugekammer, die Filterpumpen, das Sandfilter selbst in seiner Konstruktion und Schüttung, das Reinwasserbassin. Sehr ausführlich ist der Filtrationsbetrieb geschildert: Das Anlassen des Filters, das Filtrieren selbst, das Reinigen des Filters u. des zur Filtration benutzten Sandes. Wichtig hierbei ist, daſs, bevor das zu filtrierende W. auf das Filter gelangt, reines W. von unten nach oben durch den Sand gedrückt wird, um die Luftblasen aus den Zwischenräumen des Sandes zu verdrängen; erst wenn dies geschehen ist, wird das zu filtrierende W. auf die Oberfläche des Sandes gebracht und die Bildung einer Schlammschicht, welche das eigentlich filtrierende Medium ist, bewirkt. Die Sandschichten sind nur Träger dieser dünnen Schlammschicht. (ZH. **8**. 331—75. Berlin. Städt. Wasserwerk.) PROSKAUER.

Julius Crone, *Die Trinkwasserverhältnisse der Stadt Erlangen.* Vf. hat auf Veranlassung HILGER's die öffentlichen Brunnen Erlangens bakteriologisch untersucht. Als Ergebnis hat sich herausgestellt, daſs über die Hälfte der untersuchten Brunnen den in chemischer Hinsicht in Erlangen zu stellenden Ansprüchen an ein gutes Trink- u. Nutzwasser nicht genügen, und daſs in Übereinstimmung mit diesen Resultaten die chemisch guten W. auch fast alle bakterienarm sind, während die übrigen teils wenige, teils viele Keime enthalten. Gute und schlechte Brunnen sind nicht willkürlich auf die Stadt verteilt, sondern verschlechtern sich, dem Wasserlaufe folgend. Die Flüſschen Schwabach u. Rödelheim haben in bakteriologischer Beziehung keinen direkten Einfluſs auf die Brunnen der Stadt. (Mitteil. a. d. pharm. Inst. u. pharm. Lab. f. angew. Chem. Erlangen. Heft **3**. 143—84.) PROSKAUER.

M. Schrodt, *Die Viehwirtschaft und der milchwirtschaftliche Betrieb der Versuchsstation Kiel.* Aus diesem Kapitel des Jahresberichtes sind die Milchuntersuchungen anzuführen. Der Viehstapel setzt sich zusammen aus vier Angler, drei Breitenburger und drei Shorthorn-Dithmarscher Kühen. Das Jahresmittel der Zus. der Milch betrug bei den:

Angler Kühen	D. 1,0332,	Trockensubstanz 11,798%,	Fett 3,139%
Breitenburger Kühen	D. 1,0334,	„ 12,13 %,	„ 3,391%
Shorthorn-Dithmarscher Kühen	D. 1,0332,	„ 11,867%,	„ 3,241%

Die für die Dauer der Stallfütterung und des Weideganges ermittelten durchschnittlichen Werte sind folgende:

	Morgenmilch.			Abendmilch.		
Stallfütterung:	D^{15}.	Trockensubst.	Fett	D^{15}.	Trockensubst.	Fett
1/11. 88. bis 15/5. 89. 4/10. 89. bis 31/10. 89.	1,0327	11,559%	3,192%	1,0327	12,089%	3,446%
Weidegang:						
16/5. 89. bis 3/10. 89.	1,0335	11,80 %	3,105%	1,0322	12,223%	3,533%

Die Schwankungen dieser Bestandteile liegen bei:

	D^{15}.	Trockensubstanz	Fett
Morgenmilch zw.	1,0311—1,0352	10,04—13,09%	2,57—4,38%
Abendmilch „	1,0304—1,0348	11,25—14,49%	2,69—4,47%
Tagesmilch „	1,0288—1,0345	11,15—13,46%	2,54—4,47%

Die Angaben über den prozent. Fettgehalt der Trockensubstanz, sowie über das Verhältnis des Fettes zur fettfreien Trockensubstanz lassen eine einseitige, durch die Laktationszeit hervorgerufene Steigerung des Fettgehaltes der Milch in den Monaten August bis November erkennen. Dieselbe Erscheinung konnte übrigens auch in den früheren Jahresberichten regelmäſsig nachgewiesen werden. (JKi. 1888/89. 9—20. Kiel.) PROSKAUER.

E. Ronneberg, *Bericht über die Herstellung von Edamer- u. Goudakäse in Holland.* Man unterscheidet in Holland zwei Methoden der Herstellung genannter Käsesorten: 1. ohne Zusatz von Molke zur Milch, 2. mit Zusatz von „süfser" oder von „langer" oder fadenziehender Molke („lange Wai"). Die erstere ist die gebräuchlichste. Zum Käsereikleinbetrieb ohne Zusatz von Molke eignet sich am besten die Milch vom Weidegang, welche kuhwarm in runden hölzernen Kübeln in gut ventilierten Lokalen, im Sommer auf 28°, im Herbst und Frühjahr auf 29° und im Winter auf 30° abkühlen gelassen, und dann mit Orleanfarbstoff „strohgelb" gefärbt wird. Der Zusatz von Lab erfolgt sodann in einer Stärke, dafs die Milch in 30 bis 40 Minuten schnittreif ist. Es folgt dann eine Zerkleinerung des „Bruches", welcher gut verrührt wird, das Bringen auf Formen und das Reifen.

Ein Zusatz von langer Wai verändert die allgemeine Verarbeitungsweise nur unwesentlich. Auf 100 kg Milch kommen 1—2 kg langer Molke; letztere erzeugt einen festeren und körnigeren Bruch, als Lab. (JKi. 1888/89. 47—52. Kiel.) Prosk.

Charles A. Doremus, *Elefantenmilch.* Dieselbe enthielt zu verschiedenen Zeiten in 100 Teilen:

	5. April morgens	9. April mittags	10. April morgens
Wasser	67,567	69,286	66,697
Feste Teile	32,433	30,713	33,303
Fett	17,546	19,095	22,080
Feste Teile ohne Fett . .	14,887	11,619	11,233
Caseïn	14,236	3,694	2,212
Zucker	14,236	7,267	7,392
Asche	0,651	0,658	0,629

Die Milch soll angenehm von Geschmack und Geruch sein und viel Ähnlichkeit mit Kuhmilch haben. Dieselbe bekam auch beim Anwärmen keinen unangenehmen Geruch. (Meierei Tidning. Milchztg. 1890. 227; Bied. **19.** 413. Juni.) Sachsse.

Ulbricht, *Topinambur und Mohar.* Nach einigen Angaben über die Ernteergebnisse zweier Spielarten von Topinambur (Helianthus tuberosus) mit roten u. mit weifsen Knollen teilt Vf. die Resultate der von Niederhäuser ausgeführten chemischen Unters. mit. In Prozenten wurde gefunden, und zwar I. für die weifsknollige, II für die rotknollige Spielart:

		Wasser	Rohproteïn	Fett	Kohlehydrate	Rohfaser	Reinasche
I	Stengel . .	70,60	0,77	0,24	19,32	7,89	1,18
	Blätter . .	74,75	3,55	0,89	14,57	2,25	3,99
	Knollen . .	80,98	1,76	0,13	15,47	0,67	0,99
II	Stengel . .	65,28	1,15	0,21	22,94	9,44	1,28
	Blätter . .	76,00	3,75	0,73	14,62	1,88	3,02
	Knollen . .	81,35	1,70	0,21	15,20	0,72	0,91

An Amidoverbb., Reinproteïn u. verdaulichem Proteïn wurde gefunden in Prozenten:

		Roh-proteïn	Amido-verbb.	Rein-proteïn	Verdauliches Roh-proteïn	Verdauliches Rein-proteïn	Es sind verdaul. vom Roh-proteïn	Es sind verdaul. vom Rein-proteïn
I	Stengel	0,77	—	0,77	0,50	0,50	65,0%	65,0%
	Blätter	3,55	0,59	2,96	3,29	2,70	92,7 „	91,2 „
	Knollen	1,76	0,87	0,89	1,63	0,76	92,6 „	85,4 „
II	Stengel	1,15	—	1,15	0,85	0,85	73,9 „	73,9 „
	Blätter	3,75	0,43	3,32	3,49	3,06	93,1 „	92,2 „
	Knollen	1,70	0,74	0,96	1,56	0,82	91,8 „	85,4 „

Ungarischer Mohar (Panicum germanicum) ergab für in Blüte stehende Pflanzen mit Rispenähren von nicht über 5 cm Länge folgende Zahlen:

Wasser	12,50%	Rohfaser	29,57%
Rohproteïn	6,38 „	Reinasche	8,07 „
Rohfett	2,10 „	Reinproteïn	6,38 „
N-freie Extraktstoffe	41,38 „	Verdauliches Reinproteïn	4,83 „

Von 100 Tln. Proteïn waren 75,7% verdaulich. (Landbote **9**. 831—33; Bied. **19**. 414—15, Juni.) Sachsse.

Fr. Werenskjold, *Zusammensetzung von norwegischem Molkenkäse.* Unsere nächste Quelle hebt hervor, dafs die schon mehrere Jahre alten Analysen doch noch von Interesse sind, weil sie bedeutend vollständiger sind, als die älteren von Dahl u. Rosing, welche bis jetzt noch stets in den Lehrbüchern als normale Analysen erscheinen. Es wurden 22 Proben des genannten Prod. auf W., Aschengehalt, Fettgehalt, Milchsäure u. Proteïngehalt untersucht. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt. (Aarsberetning om de offentlige Foranstaltninger til Landbrugets Freneme 1885. 78—83; Bied. **19**. 420. Juni.) Sachsse.

O. Kellner, *Miso.* Dieses uralte Nahrungsmittel der Japaner wird aus Sojabohnen, Reis oder Gerste, Kochsalz u. W. unter langsamer Gärung bereitet. Die benutzten Sojabohnen, sogen. Misobohne, werden eine Nacht eingewässert u. dann gedämpft. Das Dämpfen verlangt grofse Sorgfalt, da Farbe u. Güte des Erzeugnisses davon abhängen, es geschieht dreimal, je 8—10 Stdn. lang, dann läfst man auf 90—20° abkühlen, je nach der Art des zu bereitenden Miso. Reis oder Gerste, welche zugesetzt werden, sind ebenfalls auf besondere Art gedämpft u. bereitet (vergl. Koji **90**. I. 909). Das Kochsalz ist sehr unrein, weil es aus dem Meerwasser gewonnen wird. Die drei genannten Bestandteile Sojabohnen, Koji u. Kochsalz werden miteinander gemischt u. die Temperatur, bei welcher dies geschieht, bestimmt die folgende Gärung u. die Eigenschaften des Miso. Je heifser man mischt, um so rascher verläuft die Gärung und um so schneller wird Miso fertig. Die eine Art kann man nach vier Tagen fertig haben, die andere braucht dazu 15 Monate. Das Ganze wird schliefslich in hölzerne bedeckte Behälter gelegt bis zur Reife, die im Geschmacke sich anzeigt. Die chemischen Veränderungen, welche beim Gären u. Reifen des Koji vor sich gehen, wurden von Nagaoka u. Kurashima näher untersucht. Die N-haltigen Stoffe erleiden eine langsame Veränderung. Während in den Sojabohnen 9,24% des N u. in dem Koji aus Gerste 14,47% des N in Form von Nichteiweifs sich vorfanden, stiegen diese Ziffern durch die Gärung auf 40%. Es waren Ammoniak- u. Xanthinverbb. u. Amide entstanden, ferner eine ganz geringe Menge Pepton u. flüchtige N-Verbb. Die mit Ä. ausziehbaren Stoffe vermehren sich allmählich durch Bild. von Milchsäure u. Buttersäure. Die Kohlehydrate setzen sich stark um. Die gequollene Stärke u. Dextrin verzuckern sich, ihr Betrag von 29,09% in den trockenen Bohnen u. 73,87% in der trockenen Gerste fiel auf 7,33%. Die entstandene Glykose wird durch Gärung in A. (5,6%) u. CO_2 zerlegt, auch bilden sich etwas flüchtige, organische Säuren (0,4%). In der Trockensubstanz der vergorenen M. fand sich etwas mehr Rohfaser als anfangs. Ein wesentlicher Verlust an N findet durch die Gärung nicht statt. Aufser von der Wärme, bei welcher das Mischen vorgenommen wird, hängt der schnelle Verlauf der Gärung auch von den Mengenverhältnissen ab, in welchen Koji, W. u. Kochsalz angewendet werden. Weniger Koji u. W. verlangsamen das Gären, u. auch das Salz übt eine verzögernde Wirk., wenn es in grofsen Mengen angewandt wird. Bei langsamer Gärung geht die Veränderung der Stoffe weiter als bei rascher. Man kann annehmen, dafs die Bevölkerung Japans täglich pro Kopf 37,5 g Miso verzehrt. Sein Wert ist nicht der eines Nahrungsmittels, sondern liegt in diätetischen Eigenschaften. Miso wirkt auch als Stimulans u. wird in

dieser Hinsicht vom Vf. dem Fleischextrakte an die Seite gestellt. Im einzelnen Falle kann der Genuſs von Miso auf 100—120 g täglich steigen. (Imperial College of agricult. and dendrology. Komaba, Tokyo. Japan. Bull. 6. 1—24; BIED. **19.** 421 bis 422. Juni.) SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

Eugen Dieterich, *Über indifferente Manganverbindungen.* Wie schon HANNON 1844 behauptete, kommt dem Mn dieselbe Rolle wie dem Fe bei Chlorose zu, u. die Wirk. des letzteren läſst sich durch gemeinsame Anwendung von Fe u. Mn erhöhen. Die styptischen Eigenschaften der Mn-Salze u. diätetische Bedenken standen der Verallgemeinerung der Mn-Behandlung entgegen, bis 1889 ASCHER auf ein Mn-Peptonat aufmerksam machte, mit welchem er beachtenswerte Erfolge erzielte. Vf. versuchte, ein Manganalbuminat u. ein Manganpeptonat darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Letzteres konnte nicht als flockiger Nd. erhalten werden. Beim Dialysieren gab das fragliche Manganpeptonat Mangan u. Pepton ab. Vf. untersuchte die bereits im Handel befindlichen Präparate: Liquor ferromang. pepton. Keysser u. Essentia manganoferri peptonata Gude, welche 0,6% Fe u. 0,1% Mn enthalten sollen. Vf. fand in dem KEYSSER'schen Präparate 0,26% Fe u. 0,0072% Mn, im GUDE'schen 0,42% Fe und 0,036% Mn. Beide reagierten schwach sauer. In beiden wies Vf. Ammoniumcitrat nach; beide gaben bei der Dialyse Mn u. Pepton ab. Beide Spezialitäten haben nach dem Vf. die Kenntnis des Mn-Peptonats nicht gefördert, trotzdem veröffentlicht Vf. ein Rezept zur Darst. der beiden Präparate mit 0,6% Fe u. 0,1% Mn. Vf. beschreibt dann die Darst. dreier neuer indifferenter Mn-Verbb. (des Manganisaccharates, -mannitates u. -dextrinates), sowie eines Liquor Ferromanganisaccharates u. eines Extractum Malti ferrato manganatum. Die Einführung des Mn geschieht bei der Darst. in Form von $KMnO_4$. (PCH. **31.** 327—33. Helfenberg.) HEFELMANN.

H. Trommsdorff, *Zur Kenntnis der Sozojodolsalze.* Die in die Praxis eingeführten Sozojodolsalze sind die Kalium-, Natrium-, Lithium-, Zink- und Quecksilberverbb. Mit $KClO_3$ u. HCl erwärmt, bilden sie Chloranil, mit HNO_3 (1 : 4) : Pikrinsäure, mit H_2SO_4 (1 : 8) : Jodphenol, mit Fe_2Cl_6-Lsg. einen blauvioletten, nachher rotvioletten, Farbstoff, Bromwasser macht Jod frei, Chlorbariumlösung (1 : 20) liefert einen weiſsen Nd. (Bariumsozojodol), und $AgNO_3$-Lsg. (1 : 20) : sozojodolsaures Silber. Alle Salze geben beim Erhitzen für sich Joddämpfe ab. Prüfung der Salze auf ihre Reinheit: Kaliumsozojodolat, weiſses Krystallmehl, sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Jodophenolgeruch stark aufblähend. In A. unl., 1 g bei 15° in 100 ccm W. l. Prüfung mit $AgNO_3$-Lsg. auf freies Jod, mit $BaCl_2$-Lsg. auf H_2SO_4 (der hierbei entstandene Nd. soll sich beim Erwärmen wieder l., ebenso in NH_3), mit H_2SO_4 auf die Ggw. von Baryt, ferner mit $(NH_4)_2S$-Lsg. u. H_2S darf keine Trübung entstehen. Bromwasser soll mit der wss. Lsg. keine Trübung geben, sondern sich nur gelb färben (milchige Trübung = Tribromphenol, Ggw. von Phenolkalium). Das Natriumsalz löst sich (1 g) in 20 ccm k. W., in warmem Glycerin wie 1 : 1 und in h. A. (80%) wie 5 : 100 auf, bläht sich beim Erhitzen nicht so wie das Kaliumsalz; Prüfung auf Natrium in der Asche, auch sonst wie beim K-Salz. — Das Lithiumsalz hat mitunter einen schwach gelblichen Stich, ist ll. in W. u. A., Prüfung der Asche auf Li, sonst wie beim Kaliumsalz. — Zinc. sozojodol., krystallisiert wie das Na-Salz, mitunter mit einem rötlichen Stich, bläht sich beim Erhitzen nicht auf und hinterläſst ein gelbes Pulver, ist in A. leichter l., als in W. (in k. W. 1 : 50, in w. W. 5 : 100). Gegen $AgNO_3$-Lsg., $BaCl_2$-Lsg. und verd. H_2SO_4 verhalte es sich wie das K-Salz, ebenso gegen Bromwasser, mit $(NH_4)_2S$ entsteht ein gelblich-weiſser Nd. — Hydrarg. sozojodol. ist ein tief zitronengelbes Pulver mit 32% Hg-Gehalt; beim

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Erhitzen Aufblähen und Verflüchtigung ohne Rückstand; in W. u. A. fast unl., dagegen sollen sich 0,5 g in 30 ccm einer Kochsalzlsg. (5 : 100) lösen. Diese Lsg. darf höchstens eine schwache milchige Trübung besitzen. 0,5 g des Salzes in 50 ccm W. und etwas verd. HNO_3 gel., dürfen Spuren von Opalisierung mit $AgNO_3$-Lsg. geben (Chlorggw.), je 10 g der Lsg. sich mit verd. H_2SO_4 nicht trüben und keine in HCl unl. Trübung mit $BaCl_2$-Lsg. liefern. NH_3 erzeugt in einer NaCl-Lsg. des Salzes einen gelblich-weifsen, ins Graue sich ziehenden Nd., H_2S eine schwere Fällung. Die quantitative Bestimmung des Hg geschieht durch Lösen von 2 g des Präparates in 5%iger Kochsalzlsg., Zusatz von nur 1—2 Tropfen HCl und Ausfällen mit H_2S; HgS wird bei 100° getrocknet u. gewogen. (PZtg. **35**. 266—67. 30/4. Erfurt.). Pr.

Eugen Dieterich, *Cera alba u. flava.* Weifses Wachs wurde im letzten Jahre sechsmal, gelbes 67 mal untersucht. Sie ergaben:

	Weifses Wachs	Gelbes Wachs
D^{15}.	0,964—0,966	0,962—0,966
Säurezahl	18,6	16,8—20,6
Esterzahl	71,8—72,8	71,8—75,6
Verseifungszahl . . .	90,4—91,4	87,8—96.2

Als verdächtig zurückgewiesen wurde ein Muster mit 28 Säure- und 60,6 Esterzahl. Die unteren Grenzen für gelbes Wachs sind ziemlich niedrig; bei einigen Proben konnten mechanische Verunreinigungen als Ursache ermittelt werden. Die den Angaben Buchner's widersprechende früher gemachte Mitteilung, dafs chemisch gebleichtes Wachs dieselben Zahlen wie gelbes liefert, wurde von Röttger (**89**. II. 946) bestätigt. (Hlf. 1889. 21—22. Berlin.) Proskauer.

Eugen Dieterich, *Der Morphingehalt seltener Opiumsorten.* Drei Opiumsorten, die Vf. von Menthien (Warschau) erhielt, wurden untersucht: 1) Persia, in vierkantigen Stangen, im Jahre 1884 in Baku gekauft, enthielt 10,50% Morphin, 2) Persia, in Brotform, mit rosa Papier belegt u. der Aufschrift: Ispahan. Persia 1884 4,62% und 3) Bulgaria, aus dem Distrikt Warna, Bezirk Pravedi, Dorf Arapold, 1885 vom Gouvernement nach Moskau eingesandt, 10,51% des Alkaloïds. (Hlf. 1889. 99—100. Berlin) Proskauer.

Eugen Dieterich, *Olea aetherea.* Die von Kremel (**89**. I. 230) vorgeschlagene Prüfung der ätherischen Öle wurde vom Vf. geprüft und dabei festgestellt, dafs sich einerseits die Grenze zwischen der Säure- und Esterzahl zu wenig markiert, und dafs man andererseits durchweg mit zu niedrigen Ziffern zu rechnen hat. Eine chemische Prüfung, die sich nicht auf gewisse bekannte Bestandteile stützt, bietet überhaupt wenig Erfolg. Deshalb wurde versucht, auf physikalischem Wege Anhaltspunkte für die Beurteilung der ätherischen Öle zu erlangen, wobei davon ausgegangen wurde, dafs sich die O-haltigen Bestandteile gegen Lösungsmittel anders verhalten werden, als die Terpene. Methylalkohol u. Aceton erwiesen sich als ungeeignet, als Lösungsmittel, dagegen besser der Spirit. dilut. Zur klaren Lsg. erforderte 1 Teil des Öles:

	Spirit. dilut.		Spirit. dilut.
Oleum Anonae	5000—7000	Oleum Juniperi bacc. . .	5000—7000
„ Aurant.	1000—1300	„ Lavendulae. . . .	3
„ Coryophyll. . . .	2	„ Menth. pip. Germ. .	50—60
„ Cassiae	2,5	„ Rosmar. Gallic. . .	120—140
„ Citri	1000—2000	„ Sinapis artif. . . .	8
„ Foeniculi	65	„ Zingiberis	800—1000

Da man aber das Entstehen einer Trübung weit schärfer wahrnehmen kann, als das Eintreten der klaren Löslichkeit, so wurde dieser Weg gewählt: 1,0 g des Öles wurde

in 10 absol. A. gel. und nun tropfenweise unter Schwenken aus einer Pipette so viel W. hinzugefügt, daſs eben eine dauernde Trübung entstand. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter W. wurde notiert. Die Öle gaben nach 10monatlicher Aufbewahrung, mit wenigen Ausnahmen, gleiche Zahlen, wie im frischen Zustande. So brauchten unter anderem z. B die aus verschiedenen Bezugsquellen bezogenen Proben von:

Oleum Amygdal. am. .	24,2—29,0 ccm	Oleum Myrrthi	5,0— 8,6 ccm
„ Aneth.	3,4— 5 „	„ Origani	3,3—12,4 „
„ Angelica . . .	2,5— 2,8 „	„ Rosarum . . .	5,0— 5,2 „
„ Anonae odor. . .	0	„ Rosmar. Gall. .	4,3— 5,2 „
„ Aurantiorum . .	1,7— 2,6 „	„ „ Ital. . .	3,0— 6,7 „
„ Caryophyllor. . .	9,0—10,8 „	„ Sabinae	2,4— 6,0 „
„ Cassiae	4,0—13,5 „	„ Sassafras . . .	5,5— 5,7 „
„ Juniperi bacc. .	0,0— 2,4 „	„ Sinapis aeth. . .	10,0—11,0 „
„ Lavendul. . . .	4,7— 8,0 „	„ „ artif. . .	10,2—11,7 „
„ Menth. crisp. Pip.	1,0— 7,8 „	„ Valerianae . . .	2,5— 4,8 „
„ „ „ Germ.	7,0— 9,0 „	„ Wintergreen . .	10,4—12,0 „
„ „ „ Angl.	9,7—10,1 „	„ Zingiberis . . .	1,1— 1,5 „
„ Myrrhae . . .	2,1— 2,5 „		

(Hlf. 1889. 100—3. Berlin 1890.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Oleum Cacao.* Kakaoölunterss. ergaben F. 29—31°, D^{15}. 0,972—0,980, Säurezahl 11,0 u. 17,0, Jodzahl 32,0—35,3. Die Prüfung nach der Pharm. Germ. II mittels Ä. ist völlig scharf genug u. entspricht den Verhältnissen, wenn ein Klarbleiben der äth. Lsgg. innerhalb 12 Stdn. verlangt wird. Als Verfälschungsmittel des Kakaoöles dienen Kokos- u. *Dikaöl.* Eine Verfälschung mit ersterem dürfte nicht schwer nachzuweisen sein; F. u. die niedrige Jodzahl (9—9,5) kennzeichnen es genügend. Schwieriger ist der Nachweis von Dikafett. Zwei Proben davon (aus Borneo u. Westafrika) hatten zwar einen ranzigen, an Kokosöl erinnernden Geruch, zeigten aber sowohl in der Farbe, als auch in der übrigen äuſseren Beschaffenheit groſse Ähnlichkeit mit Kakaoöl. Die Proben hielten die Ä.-Prüfung Ph. G. II wie bestes Kakaoöl aus u. ergaben ferner:

Borneo:	F. = 29°	173	Säurezahl	31,3 Jodzahl
Westafrika:	F. = 29°	196	„	30,9 „

Das Dikafett zeigt also nur hinsichtlich der Säurezahl einen bemerkenswerten Unterschied vom Kakaoöl, der vielleicht auch nur in der ranzigen Beschaffenheit der Muster seinen Grund hat. (Hlf. 1889. 104—5. Berlin.) PROSKAUER.

W. Schröder, *Darstellung des Acetanilids (Antifebrins).* Vf. beschreibt die Darst. des Acetanilids, vom Benzol ausgehend, in ihren drei Phasen: 1. Nitrierung des Benzols zu Nitrobenzol; 2. Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin; 3. Acetylierung des Anilins. Der Zweck der vorliegenden Arbeit, welche wissenschaftlich nichts neues bietet, ist ein rein didaktischer. (PZtg. **35**. 323.) HEFELMANN.

J. Martenson, *Pepton Denaeyer's, ein Schwindel.* Das eine Präparat von DENAEYER's Peptones Company, London u. Brüssel, nennt sich: „Pepton de viande liquide stérilisée"; 150 g sollen 30 g reines Pepton entsprechend $^2/_3$ Pfd. Rindfleisch enthalten. Es stellt eine klare, gelbe, dünne Fl. von salzigem, etwas bitterem Geschmacke u. schwach saurer Rk. vor. Die Fl. liefert einen Trockenrückstand von 7%, wovon 2% Salze, hauptsächlich Kochsalz, Phosphate u. Borsäure waren; es konnten also nur ungefähr 5% Pepton darin sein. Eine andere gleich groſse Flasche enthielt nur 4,2% Rückstand u. 2% Asche. — Präparat Nr. 2: „Peptonate de fer liquide" soll 30% Pepton u. 2% einer Eisenverb. enthalten. Es ist ebenfalls „sterilisiert" u. wird

gegen Anaemie, Chlorose etc. empfohlen. Die dunkle, nicht ganz klare Fl. ergab nur 5% feste Stoffe mit 2,2% Asche, darunter 0,4% Fe_2O_3; demnach kämen auf das Pepton nur 2,8%. (PRu. **29**. 337—38. 3/6.) PROSKAUER.

Ernst von Hirschheydt, *Über Crotonöl und Crotonölsäure.* Vf. befaßte sich mit dem Studium 1. käuflichen Crotonöles, prüfte 2. die Wirk. des in absol. A l. Anteiles des Crotonöles, welches er saures Crotonöl nennt, 3. des in absol. A. swl. Anteiles, welches er als neutrales Crotonöl unterscheidet, u. endlich 4. die Wirk. der reinen Crotonölsäure. Zur Darst. der reinen Crotonölsäure verfuhr Vf. nach KOBERT folgendermaßen: Der in A. ll. Anteil des käuflichen oder selbst ausgepreßten Crotonöles wird mit h. gesättigter Barytlsg. im Überschusse auf dem Wasserbade innig verrührt. Es bildet sich dabei ein weißer, steifer Brei, der mit k. W. anhaltend verrührt u. durch Dekantieren gewaschen wird, indem der überschüssige Baryt, Farbstoffe u. Tiglinsäure mit Ba dabei entfernt werden. Dann giebt man den Brei auf ein Filter, wäscht von neuem, läßt das W. abtropfen, entfernt die letzten Reste durch Erwärmen im Vakuum u. verreibt zu wiederholten Malen die M. mit Ä. Die Ba-Salze der Stearin-, Palmitin- u. Laurinsäure bleiben ungel., während ölsaures u. crotonölsaures Ba gel. u. nach Verdunsten des Ä. als gelbe, halbfl. Seife quantitativ erhalten werden. Aus der Seifenmasse löst man crotonölsaures Ba mit absol. A. heraus, fällt aus der alkoh. Lsg. durch vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 alles Ba aus, filtriert u. verdunstet das Filtrat. Die Löslichkeit in A. schwankt je nach dem Alter des Öles; in manchen alten Ölen ist nach Ansicht des Vf's. kein Crotonölsäureglycerid mehr vorhanden, sondern nur freie Crotonölsäure. Verss. an Tieren zeigten, daß das Öl auf den Darm der Tiere eine ungleich geringere Wirk. ausübt, als auf den des Menschen; das neutrale Öl hatte am Tiere sogar nie einen Effekt. Spritzte man zugleich mit neutralem Öle das fettspaltende Pankreasferment ein, so wurde im Blute Crotonölsäure frei; neutrales Öl allein wird im Blute nicht verseift. Das käufliche Öl ist niemals völlig neutral infolge seines Crotonölsäuregehaltes. Die physiologischen Wirkk. der freien Crotonölsäure waren, wie zu erwarten stand, intensivere, als die des käuflichen Öles; letal wirkten schon weniger als 0,4 mg pro kg Tier. Crotonölsaures Na aus neutralem Öle mittels Pankreas u. aus saurem Öle dargest., waren gleich giftig u. sind identisch. Der in A. l. Teil des Crotonöles ist daher, entgegen der Annahme SENIER's, nicht als eine besondere Ölmodifikation anzusprechen. In therapeutischer Hinsicht interessant ist es, daß neutrales Öl zwar den Stuhlgang normaler Menschen deutlich anregt, während es auf Geisteskranke, ähnlich wie bei den Versuchstieren, eine drastische Wirk. nicht äußert. Zur Anwendung für den Menschen eignet sich nach dem Vf. allein das neutrale Öl, nicht aber das, differierende Mengen freier Crotonölsäure enthaltende käufliche Öl, das stets unangenehme Nebenwirkk. verursacht. (Arb. a. d. pharm. Inst. Dorpat **4**; RPha. **1**. 173.) HEFELM.

Ludwig Reuter, *Über das Verhalten des Crotonöles zu absolutem Alkohol.* Vf. hat seine Verss. im Anschlusse an die Arbeit von E. v. HIRSCHHEYDT (vgl. voriges Referat) angestellt u. gefunden, daß bei zunehmendem Gehalte des Crotonöles an freier Crotonölsäure die Löslichkeit in absolutem A. erhöht wird. Die Darstellungsmethoden des Crotonöles sind indessen so verschiedene, daß auch der Gehalt an Crotonölsäure ein sehr verschiedener sein muß. Vf. stellt zum Schlusse noch das in praktischer Beziehung wichtige Postulat auf, daß als officinelles Crotonöl künftighin nur ein Präparat gelten dürfe, das auf sorgfältige, einheitliche Weise dargest. werde u. sich nach einer ganz genau festzusetzenden Methode in zweifelsfreier Weise prüfen lasse. (ApZ. **5**. 320—21.) HEFELMANN.

Joseph Atlass, *Über Senegin.* Vf. hat die von KOBERT in der Senegawurzel aufgefundenen wirksamen Glykoside, das Senegin u. die Polygalasäure, chemisch u. pharmakologisch unters. Zur *Darstellung der Polygalasäure* hat Vf. 100 g klein ge-

schnittener Senegawurzel dreimal mit je 500 g W. ausgekocht, die Dekokte mit Bleiacetat im Überschusse versetzt, den Nd. auf dem Filter mit Bleiacetat haltigem W. ausgewaschen, bis das Filtrat mit NH_3 nicht mehr reagiert, u. den Nd. mit H_2SO_4 u. mit H_2S entbleit. Die wss., rot gefärbte Lsg. der Polygalasäure wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit sd. A. extrahiert u. das alkoh. Extrakt mit Ä. gefällt. Die trockene, rötlichweifse M. ist mit der Polygalasäure von Quévenne nicht identisch, wohl aber mit derjenigen von Pechier.

Zur Darstellung des Senegins behandelte Vf. das Filtrat vom Bleipolygalasäureniederschlage mit überschüssigem Bleisubacetat, entbleite den Nd. mit H_2SO_4 und H_2S, dampfte das Filtrat zur Tockene ab, nahm den Rückstand mit sd. A. auf, filtrierte h. u. fällte das alkoh. Filtrat mit Ä. Das aus A. gereinigte Senegin stellt ein weifses, feines Pulver dar, das identisch war mit der Polygalasäure von Quévenne. Polygalasäure u. Senegin unterscheiden sich in folgenden Rkk.: 1. die wss. Lsg. der Polygalasäure reagiert stets schwach sauer, die des Senegins neutral; 2. Polygalasäure hält in viel höherem Mafse unl. Pulver in Suspension als Senegin; 3. Polygalasäure wird durch neutrales Bleiacetat, Senegin nur durch basisches Bleiacetat ausgefällt. Polygalasäure ist wie Quillajasäure ein saures Glykosid; erstere ist in k. absol. A. swl., während letztere sich darin löst.

Pharmakologisch untersuchte Vf. nur das Senegin. Dasselbe ist ein Gift, welches bei direktem Kontakte mit den Muskeln in nur 0,01%ig. Lsg. deren Vitalität aufhebt. Es ist bis zu einer Verd. von 1 : 8000 im stande, eine vollständige Trennung des Hämoglobins vom Stroma herbeizuführen. In das Blut eingeführt, wirken 5 mg pro kg absolut letal, vom Magen wird Senegin wie Quillajasäure dagegen gar nicht resorbiert. Die durch Subkutanapplikation bei Fröschen erzeugten Wirkk. äufsern sich im Aufhören der Willkürbewegungen u. der Reflexerregbarkeit, sowie in Respirations- u. Herzstillstand. Aus der Unters. ergiebt es sich, dafs die Glykoside der Senega weder mit denen der Quillaja noch Senegin mit Sapotoxin identisch ist. (Arb. a. d. pharm. Inst. Dorpat; RPha. 1. 175—76.) Hefelmann.

Nicolai Tufanow, *Über Cyclamin.* Cyclamin wurde 1830 in den Knollen von Cyclamen europaeum von Saladin entdeckt u. findet sich wahrscheinlich auch in C. persicum. Vf. stellte dasselbe nach de Luca u. Th. W. C. Martius her u. erhielt es als ein weifses, sich bräunendes, bei ¦236° schmelzendes, blendendweifses, lockeres, geruchloses Pulver, welches 1 : 300 in W. l. ist, ferner l. in verd., wl. in absol. A., unl. in Ä., Chlf., Amylalkohol, CS_2, Bzl., PAe., Terpentinöl u. anderen ätherischen Ölen. Giebt man zu 1—2 ccm einer schwachen alkoh. Salicylsäurelsg. 5 mg Cyclamin u. erwärmt, so tritt klare Lsg. ein; nach dem Erkalten bildet sich eine homogene, gelatinöse M., welche beim Erwärmen oder auf Zusatz von Alkali oder einer Säure augenblicklich wieder gel. wird. Wss. Cyclaminlsg. schäumt u. reagiert neutral. Beim Kochen mit Säure spaltet sich Cyclamin in Zucker u. Cyclamiretin. Cyclamin scheidet Fett aus der Milch ab. Es gehört in seinem pharmakologischen Verhalten zur Gruppe des Saponins. In seiner Wirk. vom Magen aus ähnelt es dem Senegin, im übrigen wirkt es blutzersetzend; das Hämoglobin wird von den gröfstenteils zerfallenen roten Blutkörperchen getrennt, und Blut und Myosin gerinnen, wodurch sich das Cyclamin scharf von der Quillajasäure, von Sapotoxin u. Senegin unterscheidet. Cyclamin ist ein heftiges Gift, welches unbedingt den Tod wohl aller höheren Tiere durch Erstickung, infolge von Herzlähmung, bewirkt. Ob dasselbe als solches oder zers. im Organismus zurückgehalten oder endlich durch die Niere oder den Darm ausgeschieden wird, konnte Vf. nicht entscheiden, da Cyclamin oder dessen Spaltungsprodukte im Harn u. Kot der damit vergifteten Tiere nicht nachzuweisen war. (Arb. a. d. pharm. Inst. Dorpat; RPha. 1. 176.) Hefelmann.

H. Collier, *Harzseife als Emulgierungsmittel.* Vf. hat gefunden, dafs eine aus

gelbem Harze, mit NaOH bereitete Seife wertvolle emulgierende Eigenschaften besitzt. Zur Darst. kochte Vf. in einer Schale 6 Tle. Harz 2 Stdn. mit einer Lsg. von 1 Tl. NaOH in W. Beim Abkühlen schied sich die Seife als gelbe pflasterartige M., welche abkoliert, ausgepreſst u. im Wasserbade getrocknet wurde. Die Seife ist l. in A. u. W. u. scheidet sich aus der Lsg., ohne zu gelatinieren, aus. Der Geschmack ist harzig, etwas scharf. Hg wird, mit der Harzseifelsg. geschüttelt, sofort in die feinsten Kügelchen verteilt u. erhalten, so lange die Mischung feucht ist. Chlf. bildet ebenfalls eine haltbare, rahmartige Emulsion. Harzseife wirkt energischer als Ölseife u. Tinct. Quillajae. Auch Steinkohlenteer wird durch Harzseife emulgiert, wenn man alkoh. Harzseifelsg. Kohlenteer zusetzt u. zwei Tage digeriert, nach dem Abkühlen dekantiert oder filtriert. In W. gegossen, bildet die Lsg. eine vollkommene, haltbare Emulsion. In gleicher Weise lassen sich mit Rix liquida, Oleum cadinum und Balsam. peruvianum emulsionierende Lsgg. darstellen. Vf. giebt folgende Rezeptformeln an: 1. 30 Öl, 0,6 Harzseife, 30,0 W.; 2. 7,5 äther. Öl, 0,6 Harzseife, bis zu 90 W.; 3. 1 Thymol, 20,0 Spiritus, 1,2 Harzseife, bis zu 90 W.; 4. 7,5 Balsam. Copaivae, 0,6 Harzseife, bis zu 30 W. (OTr. 1890. 751; PCH. **31.** 380.) HEFELMANN.

K. Jacoby, *Pharmakologische Untersuchung über das Colchicumgift.* Zu den Verss. wurde nach HOUDÉ dargestelltes reines Colchicin benutzt, welches beim Warmblüter in Dosen von 0,02—0,06 g etwa 2 Stdn. nach der Darreichung Vergiftungserscheinungen (Leibschmerzen, Erbrechen, Durchfälle, Tenesmen) hervorrief. Frösche vertrugen selbst groſse Dosen reinen Colchicins ohne Schaden, hingegen ruft an der Luft gestandenes, braun gewordenes Colchicin Krämpfe mit nachfolgender tödlicher Lähmung der Tiere hervor. Das Colchicin erleidet an der Luft eine Umwandlung zu Oxydicolchicin, $(C_{22}H_{25}NO_6)_2O$, welches sich vom ersteren auſser durch seine braune amorphe Beschaffenheit, seine geringe Löslichkeit in Chlf. auch noch durch einen eigentümlichen heu- oder juchtenartigen Geruch, sowie durch seine physiol. Wirk. auf Frösche unterscheidet. Es gelang, sowohl aus Samen von Colchicum autumnale, wie aus reinem Colchicin, das monatelang offenem Luftzutritt ausgesetzt war, Oxydicolchicin darzustellen. Auch durch andauernde Ozonisierung reinen Colchicins wurde, allerdings in relativ kleinen Mengen, das Oxyprod. gewonnen. Aus weiteren Verss. schlieſst Vf., daſs das Colchicin als solches für den Warmblüter ebenso wie für den Frosch ungiftig sei, daſs die Vergiftungserscheinungen auf das durch den tierischen Organismus gebildete Oxydicolchicin bezogen werden müſsten. Letzteres ist ohne Einfluſs — entgegen älteren Angaben — auf das Herz u. den Blutdruck u. wirkt auf den quergestreiften Muskel ähnlich wie Veratrin. Das charakteristische Symptom der Colchicinvergiftung — die heftige Darmreizung — findet, wie aus Verss. an im gewärmten Kochsalzbade blosgelegten Darm hervorgeht, seine Erklärung in einer Erregbarkeitssteigerung der automatischen Darmwandcentra. (APth. **27.** 119; Cm. **28.** 474—75. Straſsburg. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Robert Grüner, *Über Antipyrin.* Vf. berichtet über die Veränderung, welches Antipyrin beim Aufbewahren in wohlverschlossenen, mit Papier überklebt gewesenen Blechbüchsen erleidet. Das Präparat war an den Stellen, wo es mit dem Metall direkt in Berührung gekommen war, rötlichgelb gefärbt, während die Pulverpartien, welche in der Mitte lagen, ihre weiſse Farbe erhalten hatten. Die rotgefärbten Krystalle reagierten in wss. Lsg. neutral, waren geruchlos u. verhielten sich auch gegen chem. Reagenzien normal; F. 112°. Vf. empfiehlt, das Antipyrin nur in Glasgefäſsen zu versenden, bezw. zu verpacken. (ZÖA. **26.** 301—2. 10 6. Hernals.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Max Gröger, *Jodometrische Bestimmung der Alkalien und Säuren.* Die Grundlage des neuen Verfahrens bildet das Verhalten der H_2SO_4 gegen ein Gemisch von

KJO_3 und KJ, welches in der Gleichung: $KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + J_6$ seinen Ausdruck findet. Die Lsgg. der Alkalien werden zuerst mit überschüssiger H_2SO_4, sodann mit KJ und KJO_3, die Lsgg. der Säuren nur mit letzteren versetzt und in beiden Fällen das in Freiheit gesetzte J gemessen. Für die Ausführung der Methode sind $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung, $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure und eine völlig neutrale Lsg. von KJ und KJO_3 erforderlich.

Die Natriumthiosulfatlösung wird wie gewöhnlich bereitet und ihr Wirkungswert wie folgt festgestellt. Man wägt 0,15 g reines, trockenes KJO_3 genau ab, löst es in wenig W. auf und fügt ungefähr das sechsfache Gew. jodsäurefreien JK zu, setzt durch überschüssige HCl das J in Freiheit u. titriert letzteres mit Thiosulfatlösung. Hat man für p. g KJO_3 v ccm der Thiosulfatlösung verbraucht, so ist $\frac{1000}{35.575} \cdot \frac{p}{v} = a$ der Normalfaktor derselben.

Die Gehaltsbestimmung der H_2SO_4 geschieht in der nämlichen Weise. Hat man für w ccm Thiosulfatlösung mit dem Normalfaktor a an H_2SO_4 s ccm verbraucht, so ist der Normalfaktor der H_2SO_4, $b = (w . a) : s$.

Bereitung der Lsg. von KJ und KJO_3. Durch Auflösen von J in KOH erhält man eine Fl., in welcher KJ und KJO_3 gerade in jenem der oben angeführten Zersetzungsgleichung entsprechenden Verhältnisse entspricht: $6KOH + 6J = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$; allein es gelingt auf diese Weise, wie Vf. konstatierte, nicht, völlig neutrale Lsgg. zu erhalten. Man stellt daher von beiden Verbb. völlig neutrale Lsgg. her u. mischt am besten erst beim Gebrauche beide mit einander. Vf. löste ca. 4 g KJO_3 und 24 g KJ in je 100 ccm W. und erhielt beim Mischen gleicher Vol. beider eine etwa $^1/_2$normale Lsg. Alle zur Unters. verwendeten Lsgg., sowohl die der Alkalien wie die der Säuren, waren etwas schwächer als $^1/_{10}$ normal.

Die Lsgg. freier Alkalien werden mit $^1/_{10}$ Normalsäure übersättigt und das frei gewordene Jod mit Thiosulfat gemessen. Bei dem Vers., auch CO_2 in der nämlichen Weise zu bestimmen, stellte es sich heraus, daſs freie CO_2 auf die J-Lsg. zers. einwirkt, anfänglich rasch, dann immer langsamer und langsamer, bis nach 3 Tagen die J-Ausscheidung gänzlich aufhört; trotzdem ist die Zers. eine sehr unvollständige. Auch bei der Titration der Alkalicarbonate war der Einfluſs der CO_2 bemerkbar; denn während beim sofortigen Zurücktitrieren des J annähernd genaue Werte erhalten wurden, wichen die nach $^1/_2$ Stunde erhaltenen schon beträchtlich ab. Treibt man jedoch die CO_2 nach Zusatz des Säureüberschusses durch Kochen aus u. titriert nach völligem Erkalten das frei gewordene J, so erhält man exakte Resultate. Ebenso verfährt man bei der Bestimmung der an H_2S gebundenen Alkalien, bei denen H_2S durch Kochen zu vertreiben ist.

Zur Bestimmung von Säuren läſst man die verd. Lsg. derselben in die J-Lsg. einfließen und miſst das frei gewordene J direkt mit Thiosulfatlösung. Durch organische Säuren erfolgt in der Kälte die Ausscheidung des J nur allmählich und zwar um so langsamer, je verd. die Säure ist. Da die J-Ausscheidung durch Erwärmen sehr beschleunigt wird, so ist die Möglichkeit vorhanden, durch Abtreiben, Wiederabsorption u. Bestimmung des in Freiheit gesetzten J den Säuregehalt solcher dunkelgefärbter Fll. (Rotwein, Bier, Gerbebrühen u. s. w.), bei welchen die gebräuchlichen Indikatoren gänzlich versagen (Vf. übersieht die Tüpfelreagenzien. Der Ref.), mit genügender Genauigkeit ermitteln zu können. Vf. will in dieser Richtung weitere Verss. anstellen. (ZAng. 1890. 353—56. Brünn. Deutsche Staatsgewerbeschule.) Hefelm.

P. Soltsien, *Titration von chromsauren Salzen, Bariumsalzen und schwefelsauren Salzen.* Die Titration von Ba-Salzen mittels K_2CrO_4 u. umgekehrt von Chromaten mittels $BaCl_2$ gelingt nach dem Vf. leicht, wenn man sich des Hämatoxylins in der Wärme als Tüpfelindikator bedient. An Stelle des Hämatoxylins ist auch eine Blau

holzextraktlösung verwendbar. Man stellt eine $BaCl_2$-Lsg. auf eine K_2CrO_4-Lsg. genau ein und titriert zur Bestimmung von Ba-Salzen so lange mit K_2CrO_4, bis ein Tröpfchen auf einem Porzellanteller im Wasserbade erwärmtes Tröpfchen Hämatoxylinlösung sich, wie Chromtinte, soeben blauschwarz zu färben beginnt. Die zu titrierende Lsg. soll neutral sein und darf höchstens Spuren freier Essigsäure oder freien NH_3 enthalten. Chloride und Nitrate stören die Titration nicht, ebenso wenig Rosolsäure, mit welch' letzterer, als Indikator, Ba-Lsgg. neutralisiert werden können. Enthält das zu untersuchende Chromat Sulfat, so werden durch die Titration Chromsäure und Schwefelsäure zusammen ermittelt; nach gewichtsanalytischer Bestimmung der letzteren ergiebt sich die Chromsäure aus der Differenz.

Zur Titration der *gebundenen Schwefelsäure* wird die neutrale Sulfatlösung mit überschüssiger $BaCl_2$-Lsg. versetzt, und mit Chromatlösung der Überschuſs zurückgemessen. Al-Salze u. hydratische Thonerde fällen Hämatoxylinlösung blau und sind ebenso wie Cu und Fe aus der Lsg. zu entfernen. — Resultate befriedigend. Vf. will über die ausgedehntere Anwendung der Methode noch weiter berichten. (PZtg. **35**. 372.) HEFELMANN.

Henri Beuf, *Bestimmung des Bleies durch Phosphormolybdänsäure.* 1. *Gewichtsanalytisch.* Zu der lebhaft sd. Bleilösung setzt man eine wss. Lsg. von Phosphormolybdänsäure bis zur vollständigen Fällung, was man an dem Eintritt der gelben Färbung der Fl. bei Überschuſs des Fällungsmittels erkennt. Lebhaftes Sieden ist notwendig, um den Nd. dicht und leicht filtrierbar zu machen. Man läſst den Nd. einige Augenblicke absetzen, wäscht durch Dekantation mit sd. W. aus und gieſst durch ein gewogenes Filter, auf welches man zuletzt den Nd. bringt u. bei 90—100° trocknet. Das Gewicht des darin enthaltenen Pb findet man durch Multiplikation mit 0,54802. Ist die Bleilösung vor dem Fällen sauer, so neutralisiert man mit Natron (nicht Kali oder Ammoniak) und l. eventuell einen geringen Nd. wieder mit einigen Tropfen Essigsäure auf.

2. *Volumetrisch.* Man verfährt wie oben u. sorgt dafür, daſs so wenig als möglich von dem Nd. auf das diesmal nicht gewogene Filter gelangt. Nach beendigter Auswaschung spritzt man das auf das Filter Gelangte in das Becherglas zurück u. verfährt nun nach PISANI, d. h. man fügt ungefähr 10 ccm Schwefelsäure u. 2—3 g Zink hinzu, erhitzt während einer Stunde zum gelinden Sieden, wobei die Fl. braun wird, u. titriert mit Permanganatlösung, deren Wirkungswert nach derselben Methode mit bekannten Bleimengen ermittelt worden ist.

Die Metalle, welche durch Phosphormolybdänsäure gefällt werden, sind: Fe, Cu, Zn, K u. endlich Ammonium. Zur Entfernung des Fe fügt man mehr Natron zu der ursprünglichen Lsg., als zur Neutralisation erforderlich, fällt auf diese Weise das Fe u. l. im Überschusse des Natrons das Blei wieder auf. Bei Ggw. von Cu fällt ein Teil desselben mit dem Pb, man wäscht den Nd. mit ammoniakalischem W., welches die Cu-Verb. l., die Pb-Verb. nicht l. K u. Ammonium fallen nur in salpetersaurer Lsg., u. werden ebenfalls durch Auswaschen des Nd. mit Ammoniak leicht entfernt. Zink u. Arsenik stören die Fällung des Pb, zu ihrer Beseitigung will Vf. erst Mittel suchen.

Die Verb. des Pb mit Phosphormolybdänsäure ist ein weiſses dichtes Pulver, von welchem 1 Tl. 500000 Tle. W. zur Lsg. braucht, unl. in NH_3, l. in Kali, Natron, verd. Salpetersäure, wl. in Essigsäure. Zus. $Mo_{25}Pb_{25}P_2H_{14}O_{112}$. Zur Herstellung der Phosphormolybdänsäurelösung behandelt man das Ammoniaksalz derselben auf dem Wasserbade mit Königswasser u. dunstet ein. Die Phosphormolybdänsäure wird in W. gelöst u. filtriert. Die Lsg. hält sich gut ohne Änderung. (BPar. [3.] **3**. 852 bis 855.) SACHSSE.

G. Kottmayer, *Nachweis des Essigsäurerestes im Antifebrin und Exalgin.* 5 g

(H_2SO_4 + H_2O) werden mit 0,1 g Antifebrin $^1/_2$ Minute gekocht. Mit einem Teile des erkalteten Rk.-Prod. macht man die bekannte Essigätherreaktion, den Rest gießt man in die 15—20fache Menge W. und versetzt 1. einen Teil der verd. Lsg. mit wss. Phenollösung, übersättigt mit NaOH u. einigen Tropfen Natriumhypochloritlösung: es erscheint die Indophenolreaktion; 2. mit Cl-Wasser, wodurch die bekannte Violettfärbung entsteht; 3. mit Natronlauge u. Hypochlorit, worauf eine intensive rotstichige Violettfärbung entsteht; 4. mit KNO_2 u. übersättigt nach einigen Augenblicken mit Natronlauge. Zusatz einiger Tropfen α-Naphtollösung ruft dann eine gesättigte tief orangerote Farbe hervor. — Zu langes Kochen des Antifebrins mit (H_2SO_4 + H_2O) ruft bei den nachfolgenden Rkk. infolge Bildung von viel Sulfanilsäure störende Nebenwirkungen hervor. Auf gleiche Weise kann der Essigsäurerest des Exalgins, Methacetins u. Phenacetins nachgewiesen werden. (PP. **23**. 473—76.)

HEFELMANN.

J. Herles, *Basisch salpetersaures Blei als neues Klärungsmittel zu Polarisationszwecken.* Vf. hat früher (**89**. II. 860) dieses Salz namentlich zur Polarisation nach ausgeführter Inversion vorgeschlagen, da dasselbe vor dem üblichen Bleiessig viele u. wesentliche Vorteile voraus hat. Auffallender Weise ist dagegen HERZFELD zu dem Ergebnisse gelangt, daſs bei Anwendung von 5 ccm $Pb(NO_3)_2$ auf die normale Menge Rohrzucker bis 0,5% Zucker von dem Nd. niedergerissen werden, u. Vf. will daher den Beweis liefern, daſs diese Ansicht der Begründung entbehrt. Vf. empfiehlt bei der Klärung mit basisch salpetersaurem Blei die Bild. dieser Verb. in der Lsg. selbst. Zu diesem Zwecke wird der zu klärenden Fl. eine bestimmte Menge einer gesättigten Lsg. von $Pb(NO_3)_2$, u. höchstens die halbe äquivalente Menge Alkalilauge zugesetzt. Es bildet sich also neben dem wl. basisch salpetersauren Blei noch l. salpetersaures Natrium. Den Einflusse der Salze u. des Alkalinitrats auf die Polarisation nach der Inversion hat Vf. in der zitierten Abhandlung besprochen, indem er zeigte, daſs das Alkalinitrat die Linksdrehung der invertierten Lsgg. erhöht. Um den Einfluſs dieses Salzes auf die direkte Polarisation kennen zu lernen, hat derselbe eine Reihe einschlägiger Verss. ausgeführt, aus welchen sich ergiebt, daſs das Alkalinitrat die Rechtsdrehung der Saccharose vermindert, u. zwar um so mehr, je konzentrierter die Lsg. u. je mehr Salz zugegen ist. HERZFELD fand das Gegenteil. Mit Rücksicht auf diese Beobachtnng über den Einfluſs des Alkalinitrates auf die Polarisation von Zuckerlsgg. suchte Vf. auch den Einfluſs anderer Salze, namentlich der Alkaliacetate, auf die Polarisation zu erforschen. Man ersieht aus den Verss., daſs die Alkaliacetate in gleicher Richtung, jedoch in mehr als doppeltem Maſse, gegenüber den Nitraten die Polarisation der Zuckerlsgg. beeinflussen, und daſs die Eigenschaft, die Polarisation zu verdecken, den Natronsalzen in einem etwas höheren Grade zukommt als den Kalisalzen. Dieselbe hängt auch von der Konz. der Zuckerlsgg. ab u. ist in weniger polarisierenden Lsgg. unverhältnismäſsig geringer. Der Einfluſs auf die Polarisation ist am gröſsten bei der freien Base, geringer bei dem Salze mit einer schwachen organischen Säure u. am geringsten bei dem Salze mit einer Mineralsäure (Salpetersäure). Es geht demnach aus den Verss. hervor, daſs die Verminderung der Polarisation nach dem Klären nicht immer die Folge des Niederreiſsens von Zucker sein muſs, was allerdings geschehen könnte, wenn die Umstände der Bild. eines unl. Saccharates günstig wären, was aber bei einem basischen Salze nicht der Fall sein kann. Die Verminderung der Polarisatlon kann bedingt sein, sowohl durch die Ggw. von Alkalinitraten, als auch durch die teilweise Löslichkeit des basischen Bleinitrates, welche jedoch bei der praktischen Anwendung des vom Vf. angewandten Klärmittels auf ein Minimum herabsinkt. Wenn jedoch bei der Klärung ein Nd. entsteht, wird jene Verminderung der Polarisation ausgeglichen, ja bei Entstehung einer gröſseren Niederschlagsmenge könnte dies sogar eine fühlbare Erhöhung der Polarisation bewirken (wie Verss. mit reinen Zuckerlsgg. zeigen), wenn

bei der Klärung der gewöhnlichen Zuckerlsgg. nicht durch Wechselwirk. Alkalinitrate entstehen würden, welche jene Erhöhung paralysieren. Es folgt daher aus den Verss. des Vf's., daſs bei der Klärung von Zuckerlsgg. nach seinem Verfahren, solange in denselben nicht freie Alkalien im Überschusse vorhanden sind, kein Zucker von den Ndd. mitgerissen wird, u. daſs die event. Verminderung der Polarisation auf Rechnung der Wirk. gewisser, in der Lsg. vorhandenen Substanzen zu setzen sei. Dies beweist aber auch, daſs die abweichende Behauptung von HERZFELD unbegründet ist.

Die Löslichkeit des basischen Bleinitrates ist abhängig von verschiedenen Umständen. Sie ist in W. geringer als in Zuckerlsgg. und hier wieder desto gröſser, je konzentrierter diese Lsgg. sind. Doch ist dieselbe unter sonst gleichen Umständen desto geringer, je mehr Alkalinitrat zugegen ist. Es wird daher das basische Bleinitrat von dem Alkalinitrate aus der Lsg. verdrängt. Diese Eigenschaft kommt aber in noch höherem Maſse dem neutralen Bleinitrate zu. Wenn zu der filtrierten Lsg. der Verss. etwas gelöstes oder festes Alkalinitrat oder Bleinitrat oder ein anderes l. Nitrat gesetzt wird, so scheidet sich aus der Lsg. ein weiſser, pulveriger Nd. von basischem Bleinitrat aus, welcher nach Zugabe einer bestimmten Menge Alkaliacetat sich wieder auflöst u. hierauf durch überschüssiges Nitrat nur zum Teil wieder ausgeschieden wird.

Bei Lsgg., wie in der Praxis, welche neben Saccharose noch eine gewisse Menge Nichtzucker, namentlich Alkalisalze verschiedener unorganischer u. organischer Säuren enthalten, werden diese durch das basische Bleinitrat zu unl. Bleisalzen und l. Alkalinitraten umgesetzt. Dieses bei der Klärung wie bei der Darst. des Klärmittels entstandene Alkalinitrat scheidet das in der Lsg. befindliche basische Bleinitrat, u. zwar um so vollkommener aus, je mehr Salze die geklärte Lsg. enthält. Und in der That enthalten die so geklärten Lsgg. nur unbedeutende Mengen Blei, was besonders bei der Inversion vorteilhaft ist. Bei stark salzhaltigen Lsgg. (Sirupen, Melassen) kann man deshalb auch das Klärmittel im Überschusse anwenden, ohne befürchten zu müssen, daſs etwa basisches Bleinitrat in Lsg. bliebe. Auſserdem macht die bedeutende, durch das Klärmittel des Vf's. erzielte Entfärbung die Anwendung von Spodium überflüssig. (BöZ. **14**. 343—52.) SACHSSE.

A. und **P. Buisine**, *Bienenwachs*. Vf. hat die hauptsächlichsten Bestandteile des Wachses in zahlreichen Proben französischer Herkunft nach bekannten Methoden bestimmt, u. teilt seine Resultate mit. — *Bestimmung der freien Säuren* durch Titrieren mit Kali u. Phenolphtaleïn. Die Acidität, in Cerotinsäure ausgedrückt, schwankte bei allen Proben zwischen 13,5—15%. — *Bestimmung der Gesamtheit der freien und verbundenen Säuren* durch Verseifung mittels einer titrierten alkoh. Kalilsg., Zurücktitrieren derselben u. Abzug des nach der ersten Bestimmung ermittelten Kalis, welches zur Neutralisation der freien Säuren notwendig ist. Das Verhältnis zwischen den freien u. gebundenen Säuren schwankte zwischen 1 : 3,5—1 : 3,8. Die gebundenen Säuren, als Palmitinsäure ausgedrückt, enthielt das Wachs 32,85 bis 34,67% Palmitinsäure. Die Resultate stimmen mit den früheren von HÜBL und HEHNER. Die an fetten Säuren ärmsten Wachsproben waren immer die gefärbtesten, in dem Maſse, wie die Farbe blässer wird, vermehrt sich auch der Gehalt an fetten Säuren. — *Bestimmung der nicht gesättigten Säuren der Oleïnsäurereihe*. Bestimm. der Jodzahl nach HÜBL. In dem Gemenge der Kohlenwasserstoffe des Wachses finden sich allerdings auch ungesättigte, welche Jod fixieren. Gelbe Wachsarten fixieren zwischen 8,2—11,0% Jod, d. h. sie enthalten, als Oleïnsäure berechnet, ungefähr 9 bis 12% nicht gesättigte Säuren. Hiervon muſs man, wie bemerkt, die Jodzahlen für die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe abziehen (s. u.). *Bestimmung der Alkohole* zu diesem Zwecke wenden die Vff. auf das Wachs eine für die fetten Alkohole von DUMAS u. STAS entdeckte Rk an, nach welcher sie bei mäſsigem Erhitzen mit

Kali sich in die entsprechende Säure unter H-Entwickelung umwandeln: $C_nH_{2n+2}O + KHO = 4H + C_nH_{2n-1}O_2K$. Da die anderen Bestandteile des Wachses unter diesen Umständen nicht verändert werden, so kann man den entwickelten H als Maſs benutzen. Das Volum des aus 1 g Wachs entwickelten H schwankte zwischen 53,5—57,5 ccm, was auf Myricylalkohol umgerechnet, 52,5—56,5% ergiebt. Das Verhältnis zwischen diesem u. der Palmitinsäure liegt also zwischen den Grenzen 1,58:1 u. 1,65:1. In dem Myricylpalmitat ist dieses Verhältnis 1,71. — *Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.* Zu derselben benutzt man den Rückstand von der vorigen Bestimmung, welcher alle Säuren u. auch den A. des Wachses, in Form von Säure als Salz fixiert, enthält, während nur die Kohlenwasserstoffe frei sind u. durch ein passendes Lösungsmittel sich ausziehen lassen. Man findet eine nahezu konstante Menge von 12,72—13,78%, diese Zahlen sind jedenfalls viel höher, als die von SCHWALB gefundenen, nach welchem das Wachs nur 5—6% enthält. Die vom Vf. isolierten Kohlenwasserstoffe sind kaum gefärbt, schm. bei 49,5° u. setzen sich aus ihren Lsgg. in Ä., PAe., Bzl., Chlf. etc. krystallinisch ab. 100 Teile dieser Kohlenwasserstoffe fixieren in Chlf.-Lsg. 22,05 Tle. Jod. (BPar. [3.] **3**. 867—74. Lille.) SACHSSE.

C. Kornauth, *Beiträge zur chemischen und mikroskopischen Untersuchung des Kaffees und der Kaffeesurrogate.* In der Einleitung stellt Vf. die Methoden zur Best. einzelner Kaffeebestandteile u. der gesamten Kaffeeanalyse zusammen u. kritisiert an der Hand eigener Verss. diese Methoden. Von analytischen Methoden hat Vf. folgende für seine Unterss. gewählt: Wasserbest.: Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz (6 Stdn.). — Rohfaser: Ausgenommen bei Kaffee u. Kakaoschalen nach der WEENDER'schen Methode; bei den beiden genannten Sorten wurde das Material mit A., Ä. u. W. ausgezogen u. vom Rückstande die Asche u. der Stickstoff × 6,25 abgezogen. — Zucker u. Stärke: Extraktion im SCHEIBLER'schen Apparate mit h. 95% ig. A. Das Extrakt, welches zur Best. verwendet wurde, wurde mit Bleiessig geklärt, das Filtrat entbleit, mit HCl invertiert u. nach ALLIHN behandelt. Die Stärke wurde nach FAULENBACH mit Diastase oder durch Milchsäure unter Druck u. ferner noch durch 3 stünd. Erhitzen im Wasserbade mit 1,125% ig. HCl invertiert. — Rohfett: 10 g wurden 8 Stdn. im SOXHLET'schen Apparate mit Ä. extrahiert u. das Extrakt im H-Strome getrocknet. Der Extraktionsrückstand wurde verascht (Rohasche) u. nach Abzug der Kohlensäure, des Sandes u. der etwa vorhandenen Kohle die Reinasche erhalten. — Lösliches u. Unlösliches: 3 g Trockensubstanz wurden andauernd mit W. gekocht, durch ein gewogenes Filter filtriert, mit h. W. gewaschen u. das Filter samt unl. Rückstand getrocknet u. gewogen. Das Gewicht minus Asche = unlösl. Stoffe. — Extrakt: 10 g mit 100 ccm W. ¼ Stde. lang gekocht, auf das ursprüngl. Volum ersetzt u. D. ermittelt. — Coffeïn nach HILGER bestimmt.

Nach einer Kritik der erlangten analyt. Daten geht Vf. auf die *mikrosk. Kennzeichen des Kaffees und seiner Surrogate* über u. berücksichtigt hierbei: Cichorie, Frankkaffee, Hauswaldkaffee, ZATKA's Sparkaffee, Löwenzahn, Zuckerrübe, die Trennung von Cichorie, Löwenzahn u. Rübe, Surrogate, welche viel Stärke enthalten, wie Gersten-, Malz-, Kartoffel-, Eichelkaffee, gebrannte Kakaoschalen, Erdmandel-, Mandelkaffee, ferner stärkefreie Surrogate: wie Lupine, Sojabohne, Stragelkaffee, Kentuckykaffee, Caroben-, Feigenkaffee, Karlsbader Kaffeegewürz, Kaffee aus Hagebutten u. deren Kernen, Holzbirnen-, Wiener Gesundheits-, Spargelsamen-, Dattelkaffee — alle im Vergleiche zum echten Kaffee. Zeichnungen erläutern die Angaben. Die chemischen Befunde sind in mehreren Tabellen niedergelegt. Die Ausführungen gipfeln in folgenden Schlufsfolgerungen: Weder die mikroskopische, noch die chemische Prüfung für sich allein berechtigen zu einem Urteile über den Wert eines Kaffees oder Surrogates. Bei Angabe von mikroskopischen Messungen ist stets die Beobachtungsflüssigkeit anzuführen, namentlich dann, wenn deren Brechungsexponent von jenem des reinen dest.

W.'s erheblich abweicht. Bei mkr. Messungen sind auch Fll., welche die Membrane stark quellen machen, auszuschliefsen.

Die Surrogate des Handels sollen unter keinem anderen Namen, als jenem des Rohmateriales, aus welchem sie gebrannt, verkauft werden, event. mufs bei einem Reklamenamen auch das Rohmaterial deutlich ersichtlich gemacht werden. Gemische von Kaffee mit Surrogaten oder den letzteren untereinander sollen im Handel verboten werden; auch nicht bedeutend verunreinigte Surrogate sollen als unbrauchbar bezeichnet werden.

Die Grenzzahlen für den Wassergehalt der Surrogate sollen möglichst enge gezogen werden, da die nassen Surrogate ein äufserst günstiger Nährboden für Mikroorganismen u. namentlich Schimmelpilze sind, deren pathologische Wirk. noch zweifelhaft ist. Als äufserster Wassergehalt für gebrannten Kaffee u. alle Surrogate sind 12% anzunehmen, als jenen Gehalt, welchen gebrannte Surrogate unter den denkbar günstigsten Verhältnissen wieder annehmen können. Surrogate, in welchen tierische Organismen, Schimmelpilzsporen oder Hyphen gefunden werden, sind vom Verkaufe auszuschliefsen. Von jedem selbständig vorkommenden Kaffee oder Surrogate, deren Reinheit vorher mikroskopisch festgestellt worden ist, sind Grenzzahlen aufzustellen. Die Extraktivbestimmung auf Grundlage von D., als jeder verläfslichen Basis bar, ist zu unterlassen. Die Bestimmung der im W. l. u. unl. Stoffe ist stets auszuführen u. in der Weise zu deuten, dafs von gleichartigen Surrogaten stets mit der höheren Zahl des in W. l. auch deren reeller Wert steigt. Über die unterste Grenzzahl sind aber noch Erfahrungen zu sammeln. Die Coffeïnbest. soll nur nach der HILGER'schen Methode ausgeführt werden; ein Gehalt des Kaffees unter 1,97% Coffeïn macht denselben verdächtig. Durch das normale Brennen des Kaffees treten keine Verluste an Coffeïn ein. Die Best. des Rohfettes läfst blofs event. einen Schlufs auf „Schönen" der Surrogate mit Fett zu. Eine nähere Best. des Ätherextraktes ist wertlos. Die Trennung des Zuckers von der Stärke oder die Best. des ersteren allein soll stets folgendermafsen angeführt werden: In einem SCHEIBLER'schen Extraktionsapparate werden 5 g trockenen Materiales zuerst mit Ä. u. dann mit 95%ig. A. extrahiert, das alkoh. Extrakt eingedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen, mit Bleiessig geklärt, dann mit Natriumsulfat oder H_2S entbleit, das Filtrat hiervon im Wasserbade mit einigen Tropfen HCl ½ Stde. lang invertiert, genau neutralisiert u. nun der Zucker nach ALLIHN oder MEISSL bestimmt. Für die Best. der Stärke darf nur in dem vom Zucker durch Auskochen mit A. befreiten Materiale die Diastasemethode zur Verwendung gelangen. Der Gehalt an Sand darf bei den aus Samen hergestellten Surrogaten 0,5% nicht überschreiten; für Surrogate aus Wurzeln läfst sich eine Grenze nicht feststellen. Der Gehalt an Reinasche darf ein gewisses Maximum nicht überschreiten, u. zwar soll gebrannter Kaffee 4%, gebrannte Cichorie 4,0%, gebrannte Feige 5% nicht überschreiten. Echter Kaffee enthält keine Kieselsäure, während dieselbe bei allen anderen Surrogaten vorhanden ist. Der Chlorgehalt steigt im Kaffee nicht über 0,6% u. fällt nicht unter 0,15%. Ein über oder unter dieser Grenze gefundener Cl-Gehalt deutet auf havariertes oder ausgelaugtes Material hin. Das Verhältnis von Kali zum Natron ist wichtig, ersteres übertrifft nach den Verss. des Vf's. das Natron der Menge nach in der Kaffeereinasche mindestens um das 50—200fache, während in allen Surrogaten die Kalimenge jene des Natrons höchstens um das 2—3fache übersteigt. Kaffeeasche darf die Bunsenflamme nicht gelb färben. Auf andere Aschenbestandteile ist kein Gewicht zu legen. Vorherrschen der Phosphate deutet auf die Abkunft von einem Samen der Carbonate auf Stengel u. Blätter u. des Sand auf Wurzeln. Gebrannter, gemahlener Kaffee schwimmt auf W., die Surrogate nicht; zu beachten ist jedoch, dafs entfetteter Kaffee ebenfalls untersinkt u. gefettete Surrogate auf W. schwimmen. Es sind möglichst viele Proben auf Schimmelpilze in der Weise zu prüfen, dafs aus der Mitte der Surrogat-

päckchen unter antiseptischen Kautelen 1 g Substanz entnommen u. mit ausgekochtem W. in flachen sterilisierten Schalen bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird. Die Schimmelkolonien werden gezählt. Gebrannter u. gemahlener Kaffee u. die Surrogate sollen in Packeten aus dichtem Papier noch warm eingefüllt werden, um eine Infektion durch Luftkeime möglichst hintan zu halten. (Mitt. a. d. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. Erlangen. Hft. 3. 1—56.) PROSKAUER.

Patente.

E. de Lom de Berg, Brüssel, *Darstellung von Pikrinsäure aus rohen Phenolen.* Zur Darst. von Pikrinsäure aus rohen Phenolen dienen zwei verschiedene Methoden:

1. Das rohe Phenol wird zu einer dem Gehalte desselben an krystallisierbarem Phenol entsprechenden Menge Schwefelsäure zugefügt, das Gemisch in öligem Zustande ins Wasser gegossen, in welchem die Phenolsulfosäure sich löst, während die anderen Produkte sich in Gestalt eines Öles abscheiden u. durch Dekantation entfernt werden.

Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit einer zur Umwandlung der Sulfosäure in Trinitrophenol nötigen Menge Salpetersäure (oder salpetersaurem Salze u. Schwefelsäure) behandelt. Während dieser Behandlung wird diejenige Partie Kresol, welche etwa durch die Dekantation nicht entfernt worden sein sollte, fast gar nicht von der Salpetersäure angegriffen. Nachdem die Einw. beendigt ist, wird das Ganze bis zur Sirupskonsistenz eingedampft, dann fügt man noch etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu zur Bildung von Kresolsulfosäure, für den Fall, daſs noch etwas Kresol zurückgeblieben sein sollte. Hierauf gieſst man das Ganze in Wasser u. trennt so die in Wasser wl. Pikrinsäure von der ll. Kresolsulfosäure, welche in Lösung verbleibt. Die so erhaltene Pikrinsäure wird nochmals in W. gel. und umkrystallisiert.

2. Man behandelt das rohe Phenol mit einem groſsen Überschusse an Schwefelsäure, um die Sulfosäuren zu erhalten, welche in W. gel. u. zur Sirupskonsistenz eingedampft werden. Hierauf wird das Säuregemisch mit nur so viel Salpetersäure versetzt, als dem Gehalte desselben an Kresolsulfosäure entspricht; das gebildete Nitrokresol scheidet sich als ölige Schicht auf der Sulfosäurelösung ab u. wird durch Dekantierung abgeschieden, worauf die Phenolsulfosäure mit der berechneten Menge Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt wird, welche sich krystallinisch aus der Lsg. ausscheidet.

3. Man behandelt das, wie oben beschrieben, erhaltene Gemisch der Sulfosäuren in Sirupskonsistenz direkt mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure u. entfernt nach beendeter Reaktion den aus einer Mischung von Trinitrokresol u. Trinitrophenol bestehenden Kuchen aus der Lsg. u. setzt ihn dann in mit 12% Schwefelsäure versetztem W. einer Temperatur von 90—100° C. aus. Die Pikrinsäure bleibt dabei fest, selbst beim Erhitzen über die angegebene Temperatur hinaus. Das Trinitrokresol dagegen geht schon bei 75° in einen ölartigen Zustand über u. kann so von der festen Pikrinsäure leicht getrennt werden.

Durch den Zusatz der Schwefelsäure wird die Löslichkeit der nitrierten Phenole in W. wesentlich vermindert, u. es ist aus diesem Grunde ratsam, sich immer des schon gesättigten W. zu bedienen, um die weitere Löslichkeit der genannten Körper gleich Null zu machen. (Pbl. **11**. 352. DRP. 51 603. 9/6. 89.)

K. Oehler, Offenbach a. M., *Darstellung von Bismarckbraunsulfosäuren.* Als Bismarckbraunsulfosäuren werden diejenigen bisher noch nicht bekannten Azofarbstoffe bezeichnet, welche bei der Einw. von diazotierten Sulfosäuren aromatischer Metadiamine auf zwei Moleküle eines Diamins entstehen. Es kommen folgende Toluylendiaminsulfosäuren zur Verwendung:

1. $CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$
2. $CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4$
3. $CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6.$

Dieselben werden in bekannter Weise diazotiert u. mit m-Phenylendiamin-, bezw. Toluylendiaminsulfat kombiniert. Die entstehenden Farbstoffsäuren sind im W. unl.,

sie werden in die l. Natronsalze verwandelt, welche ungebeizte Baumwolle im alk. Bade braun färben. (Pbl. **11.** 390. DRP. 51 662. 21/4. 89.)

Dahl u. Co., Barmen. *Darstellung einer Sulfo-α-oxynaphtoësäure und von Azofarbstoffen mittels derselben.* I. Die Sulfurierung der SCHMITT'schen α-Oxynaphtoësäure (Pat. 31 240) erfolgt durch Eintragen derselben in 66grädige, monohydratische oder schwach rauchende Schwefelsäure u. Erwärmen auf eine 80° nicht übersteigende Temperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in kaltem W. Durch Eingiefsen in mit Eis versetztes W., Abfiltrieren von der Schwefelsäure u. Darst. des Kalksalzes wird die Säure gereinigt.

II. Diese Sulfo-α-oxynaphtoësäure liefert mit α_1-α_2-Diazonaphtalinmonosulfosäure einen dem Azorubin ähnlichen Farbstoff.

Der Disazofarbstoff aus Dianisidin u. 2 Mol. der genannten Säure färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade blau.

Der gemischte Disazofarbstoff aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure u. 1 Mol. der neuen Säure färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade blau. (Pbl. **11.** 412. DRP. 51 715. 5/1. 89.)

Notizen.

C. Barus, *Das Niedersinken feiner, fester Partikel in Flüssigkeiten.* (Bull. Unit. St. Geol. Survey 1886. Nr. 36; Neues Jahrbuch für Mineral. 1889. Bd. 1. S. 416; NRd. 1889. Nr. 35. S. 451; aus Forschungen a. d. Geb. der Agrikulturphysik 1889. Bd. 12. S. 396; BIED. **19.** 221—22.)

Boiret und **P. Marguerite-Delacharlonny**, *Die Zerstörung der Kleeseide durch Eisensulfat.* (Journal de l'agriculture 1889. II. 779—82 u. 1890. I. 182—87; BIED. **19.** 266—69.)

J. Nessler, *Kupfersoda- und Kupfergipsmischungen gegen die Blutkrankheit.* (Wochenbl. des landwirtsch. Vereins im Grofsherzogtum Baden 1889. 269; BIED. **19.** 273—74.)

J. H. Bünzli, *Bekämpfung der Kartoffelkrankheit.* (Schweiz. landw. Centralbl. 1889. 127; BIED. **19.** 271—72.)

P. Budrin. *Anbauversuche mit der Lupine.* (Land- u. forstwirtschaftl. Ztg. **5.** 6—14; BIED. **19.** 263—66.)

F. Heine, *Vergleichende Anbauversuche mit verschiedenen Kartoffelspielarten im Jahre 1889.* (Landwirtsch. Presse 26. u. 29. März. 2. April 1890. Jahrg. 17, S. 188. 197 u. 206; BIED. **19.** 254—60.)

Holdefleifs, *Kartoffelanbauversuche im Jahre 1889.* (Der Landwirt **26.** 107. 113—14; BIED. **19.** 260—63.)

C. v. Feilitzen, *Die Vegetationsversuche der Moorkulturversuchsstation in Jönköping im Jahre 1889.* (Svenska mosskulturföreningens tidskrift 1889. 415—37; BIED. **19.** 368—74.)

N. J. Fjord, *Fütterungsversuche mit Milchkühen.* (Tidsskrift for landökonomi, V. Reihe. 8. Bd. S. 694—737; mit 10 lithogr. Kurven-Tafeln. Auch; 17. Beretning fra den kgl. Vetrin. u. Landbohöjskoles-Laboratorium for landökon. Forscy. S. 1 bis 123. Kjöbenhavn 1889; BIED. **19.** 240—46.)

Druckfehler.

S. 56 Z. 25 v. oben: statt Mehrstellung l. Mesostellung.
Ferner in der Formel des Imidothiazolins:

statt $\underset{N}{\vee\!\!\!/}$ lies $\underset{NH}{\vee}$

Schlufs der Redaktion: den 15. Juli 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 6. 6. August.

Apparate.

Otto Förster, *Vorschläge für die Herstellung von Trockenapparaten zur Fettbestimmung in Futtermitteln, welche trocknende Öle enthalten.* Mit 5 Abb. (LVSt. **37**. 56—62. — C. **90**. I. 223.) ARENDT.

H. N. Warren, *Notiz über die neuerliche Konstruktion dreier modificierter Formen galvanischer Elemente.* Die erste Kombination ist Zink in H_2SO_4, Kohle in Arsensäure; dabei werden zwar keine nitrosen Dämpfe entwickelt wie bei Anwendung von HNO_3, aber noch schädlichere, da Arsensäure am Zink zu Arsenwasserstoff reduziert wird; es ist also nötig, die Elemente unter einem gut ziehenden Abzug aufzustellen. — Ein anderes Element besteht aus Zink in H_2SO_4, Platin in Bromw.; der dabei entstehende HBr kann durch Chlorkalk zu Brom regeneriert werden. — Endlich können Batterien hergestellt werden aus abwechsend lagernden Zink- und Kupferplatten, zwischen die Asbestpappe eingeschaltet ist; das ganze wird in gesättigt gehaltene Kupfersulfatlsg. getaucht. (ChN. **62**. 4. Liverpool.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Verbesserung an meinem Apparat zum Reagieren in der Kälte und unter Luftabschluſs.* Vf. hat Verbesserungen am Rezipienten seines früher beschriebenen Apparates (**89**. I. 338) angebracht. Die Kautschukdichtung zwischen dem Rezipienten und der ihn bedeckenden Kappe ist beseitigt u. durch ein Schliffstück (siehe Fig. 18) ersetzt worden. Einfettung der Schliffstelle ist notwendig. An Stelle des Pt-Konus wendet Verf jetzt eine gläserne oder steinerne Vollkugel an, welche den Rezipienten nach unten flüssigkeitsdicht abschlieſst, falls die Röhre unten genügend verengt ist. Die Vollkugel ermöglicht es, nach beendeter Operation, und nachdem die Mutterlauge abgesaugt ist, den Krystallkuchen im Rezipienten mittels eines Pistills sehr kräftig zusammenzudrücken und auszustampfen. Vf. hat solche Vollkugeln (Murmeln) anstatt der Filtrierplatten bei Filtrationen, mit oder ohne Saugpumpe, mit Vorteil angewendet. Der Behälter für die Kältemischung, in welchen der Rezipient eventuell eingesetzt ist, wird mit Flanell umwickelt und mit einer Filzplatte bedeckt, wodurch sich eine Eiskochsalzmischung z. B. 6—8 Stunden konserviert. Der von C. GERHARDT in Bonn gelieferte Apparat eignet sich zum Diazotieren, zur Darst. von Leukoverbb., zur Bildung u. Abscheidung krystallinischer Substanzen in der Kälte wie auch bei höherer Temperatur u. innerhalb verschiedener Gasatmosphären. (B. **23**. 1460—61. 9/6. [Mai.] Heidelberg.) HEFELMANN.

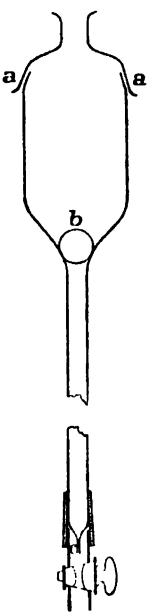


Fig. 18.

P. Boessneck, *Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis. Verbesserter Extraktionsapparat.* Der vom Vf. konstruierte App. (Fig. 19) unterscheidet sich von allen bisher üblichen dadurch, daſs er bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und gestattet, die zu extrahierende Masse jederzeit durchzuarbeiten, um Kanalbildungen zu vermeiden, und eine vollständige Extraktion zu bewirken; schlieſslich können

beliebige Proben ohne jede Störung des Extrahierens entnommen werden. — Das im Kolben *A* verdampfende Lösungsmittel gelangt durch das starkwandige Rohr *a* in den Kühler *B*. Dieser ist bei *b* derart an *a* angeschmolzen, daſs die extrahierende Flüssigkeit, ohne von den aufsteigenden Dämpfen erwärmt zu werden, von dem an der Aufsenseite tieferen Boden von *B* direkt nach dem Extraktor *C* flieſst. Dieses mit einem zweiteiligen Deckel versehene cylindrische Gefäſs hat seinen Abfluſs in Form eines Hebers *d* am Boden. Durch Drahtnetz, oder einen Baumwollenpfropfen, wird die angereicherte Lsg. filtriert. Erreicht die Fl. die Höhe *h*, so tritt der Heber in Wirkung u. zieht die Extraktlsg. nach *A*, zunächst die am Boden befindliche mehr konz., während das Extraktionsgut von dem eben erst zugelaufenen Lösungsmittel nachgewaschsen wird. Fig. 20 zeigt eine modifizierte Form. *B* ist nicht an *a* angeschmolzen, sondern nur durch Korkverbb. befestigt und kann erneuert werden. — KÄHLER und MARTINI, Berlin, liefern den Apparat.

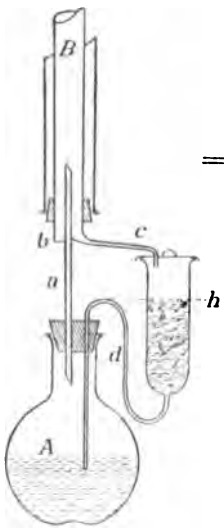


Fig. 19.

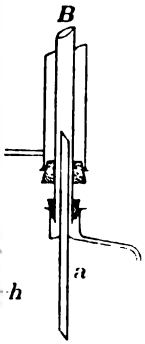


Fig. 20.

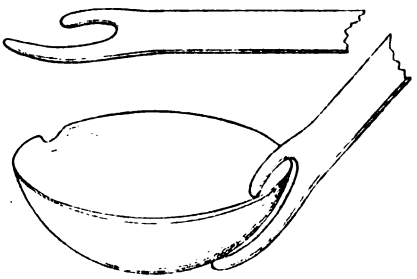


Fig. 21.

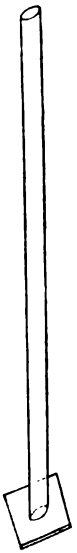


Fig. 22.

Ein Schalenhalter. Ist aus Fig. 21 ersichtlich.

Ein einfaches Probierfilter. Ist eine einfache Form des in MOHR's Lehrb. d. Titriermethoden beschriebenen Röhrenfilters (Fig. 22). Eine Glasröhre von ca. 5 mm lichter Weite u. ca. 25—30 cm Länge ist an einem Ende gut abgeschliffen. Filtrierpapierschnittchen von ca. 1 qcm Gröſse werden mit 1 Tropfen W. befeuchtet, an das abgeschliffene Ende der Röhre angedrückt, u. nun durch Ansaugen an dem anderen Ende u. Eingehen in die zu filtrierende Fl. eine beliebige Menge des klaren Filtrates in die Röhre eingesogen. Das als Filter dienende Papierstückchen läſst man durch ein kurzes Lüften des Fingers in die Masse zurückfallen, während man die klare Probe im Röhrchen zurückbehält. — Der Apparat ersetzt z. B. bei der maſsanalytischen Bestimmung von SO_3 den komplizierten WILDENSTEIN'schen Apparat. (ChZ. **14**. 870—71.) HEFELMANN.

Courant u. **Moscheles**, *Über einen neuen Schieſsofen.* Der Apparat (Fig. 23) stellt eine Vereinfachung des von LOTHAR MEYER verbesserten BABO'schen Ofens dar und bietet neben der Gewähr möglichster Gefahrlosigkeit die Vorteile raschen

Anwärmens u. grofser Wärmeausnutzung bei geringem Gasverbrauch und dauernder Konstanz der Temperatur. Zwei einfache Bunsenbrenner genügen zur Erreichung einer Temperatur von 350°. — Die Flammengase steigen in der Mitte des Ofens durch den Heizraum *H* auf, gelangen an die Decke *b* u. werden durch die zwischen den Röhren und dem Mantel gelegenen Zwischenwände *aa'* u. *xx'* gezwungen, die Röhren völlig zu umspülen und den Ofen in mehrfacher, durch die Pfeile angedeuteter Richtung zu durchstreichen, auf welchem Wege sie einen grofsen Teil ihrer Wärme abgeben. Am vorderen Ende sind Schieberwände von starkem Eisenblech angebracht. Am Mantel und den Zwischenwänden trägt der Ofen Asbestverkleidung. — KÄHLER und MARTINI, Berlin, liefern den Apparat. (ChZ. **14**. 871—72.)

HEFELMANN.

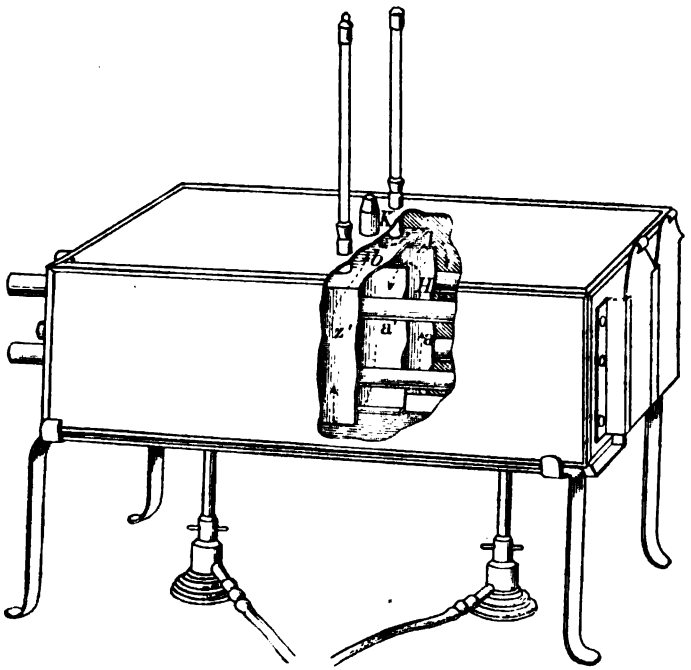


Fig. 23.

D. Sidersky, *Neuer Apparat zum Austrocknen von Substanzen aller Art im luftverdünnten Raume.* Zum Austrocknen leicht zersetzlicher organischer Substanzen empfiehlt Vf. an Stelle des 1876 von SCHEIBLER konstruierten, wenig verbreiteten Apparates nachstehenden Trockenschrank (Fig. 24). *A* ist ein auf eisernem Dreifufs ruhender, doppelwandiger Cylinder aus Cu-Blech von ca 30 cm Höhe und 36 cm Durchmesser. Der innere Boden ist flach, während der äufsere etwas nach unten gewölbt ist. Der obere und äufsere Teil des Cylinders hat eine trichterförmige Öffnung *V*, sowie die Öffnungen *p* und *t*, welche mit dem Innern des Apparates kommunizieren. Der so gebildete Trockenschrank hat eine hermetisch schliefsende Thüre *B*, welche mit einer dicken Glasplatte versehen ist. Der luftdichte Verschlufs der Thüre *B* ist durch Einschaltung eines Kautschukringes erzielt. Ein seitlich im Boden angebrachter Tubus mit Hahn *r*, welcher mit dem Innern des Trockenschrankes in Verbindung steht, gestattet, letzterem einen trockenen Luftstrom zuzuführen.

Der Apparat wird in folgender Weise benutzt. In die trichterförmige Öffnung *v* wird W. gegossen bis dasselbe durch den seitlich angebrachten Abflufshahn *q* herausfliefst, d. h. bis der zwischen den Doppelwänden befindliche Raum bis zu einem gewissen Niveau mit W. gefüllt ist. Alsdann wird *v* mit einem durchbohrten Kork versehen, welcher ein langes Glasrohr trägt, *t* bekommt einen Kork mit Thermometer, *r* und *q* werden geschlossen und die Flamme *b* eines starken Gasbrenners unter den Schrank gebracht, um das im Doppelboden und dem Zwischenraume der Wände befindliche W. in Dampf zu verwandeln, welcher in *v* kondensiert wird. Die zu trocknenden Substanzen werden im Innern auf eine der durchlöcherten Einsatzplatten *o* gebracht, Thür *B* luftdicht verschlossen und der geöffnete Hahn *p* mit einem Aspirator in Verb. gesetzt. Durch die Luftverd. wird einerseits die Temperatur bedeutend herabgedrückt, andererseits vollzieht sich das Austrocknen vermöge der erleichterten Dampfbildung sehr schnell, so dafs Zucker in 40 Minuten völlig trocken wird. Fll. u. sirupöse Körper werden, mit Sand verrieben, getrocknet. Nach Beendigung des Trocknens schliefst man *p* und öffnet *r*, damit ein durch das $CaCl_2$-Gefäfs *s* gehender, trockener Luftstrom in den Apparat gelangt. Man öffnet nun *B'* und nimmt die getrocknete Substanz heraus. (ZA. **29**. 280—82. [21/2.] Vauciennes. Frankreich.) HEFELMANN.

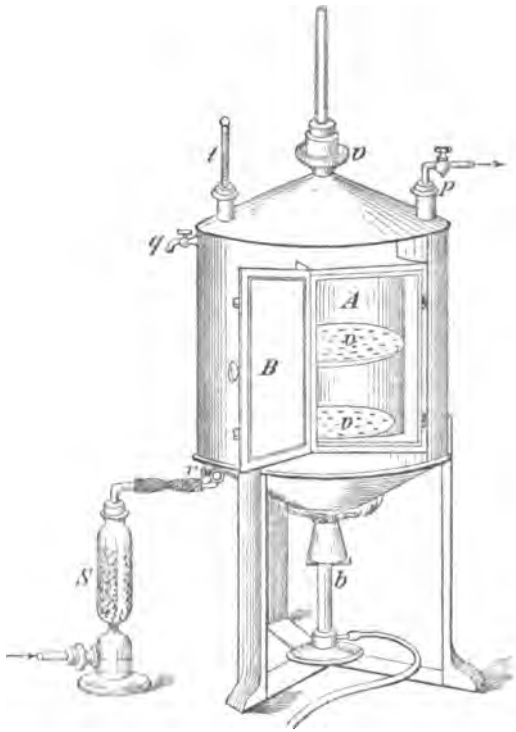


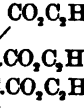
Fig. 24.

Organische Chemie.

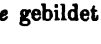
A. P. Sabanejeff, *Bemerkung, die Geschichte der Tetrabromdiallyle betreffend.* Anläfslich der Abhandlung von CIAMICIAN und ANDERLINI über diesen Gegenstand (**89**. II. 909) macht Vf. geltend, dafs darin die Arbeiten russischer Chemiker übersehen seien. E. WAGNER (B. **22**. 3056) macht hierüber eine ganz gerechtfertigte Bemerkung, übersieht aber, dafs Vf. drei Jahre vor ihm (WAGNER) zwei isomere Tetrachlordiallyle dargestellt hat u. zu den gleichen Schlüssen gelangt ist. WAGNER's Arbeit hat neues nicht geliefert, sondern nur Vf.'s Resultate bestätigt. (Ž. **22**. I. 3—4.) JANEČEK.

C. A. Bischoff, *Synthese der Citracon- und Mesaconsäure aus Propenyltricarbonsäureester.* Während die übrigen substituierten Malonsäureester schon bei 100° Chlor aufnehmen, gelingt bei dem Propenyltricarbonsäureester die Darst. eines Mono-

chlorsubstitutionsprod. erst bei Einleiten von Chlor in den auf 130—200° erwähnten Ester. Der dabei entstehende *Monochlorpropenyltricarbonsäureester*:



ist ein schwach gelb gefärbtes Öl von stechendem Geruch, hat K_{770}. 287—288° und ist schwerer als W. Bei der Verseifung durch HCl entstand *Mesaconsäure*, *Carboxymesaconsäure*, , F. 168°, und *Citraconsäure*.

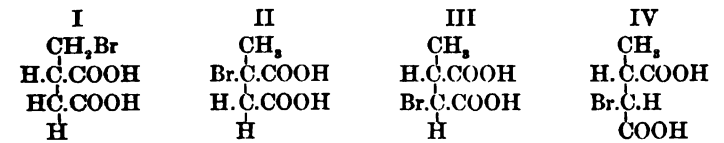
Bei Einw. von Chlor auf Butenyltricarbonsäureester entstand *Chlorbutenyltricarbonsäureester*, ein bei 292° sdd., stechend riechendes, gelbes Öl, aus dem bei der Verseifung *Äthylmaleïnsäure* gebildet wird; dieselbe  hat F. 90—92° u. ist als freie Säure beständig, während die ihr isomere Pyrocinchonsäure nur als Anhydrid existiert. (B. **23**. 1930—37. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff, *Über gebromte Brenzweinsäuren*. Vf. hatte früher bei Bromirung der Propenyltricarbonsäure:

aus dem Reaktionsprod. gemeinsam mit GUTHZEIT (B. **15**. 616) Monobrombrenzweinsäure, F. 202—204° und eine Crotonsäure F. 107—109° u. gemeinsam mit EMMERT (B. **16**. 1107) eine Dibrombrenzweinsäure, F. 127—128° isoliert. Aus den beiden bekannten Isomeren der letzteren, F. 204° u. 270°, entsteht Brommethakrylsäure, aus der Dibrombrenzweinsäure des Vf.'s aber bei Erhitzung mit alkohol. Kalilauge *α-Bromcrotonsäure*, F. 108°. Der letzteren kommt nach WISLICENUS die Formel zu; es mufs also die Dibrombrenzweinsäure, F. 127—128°, die Konstitution:

besitzen, wobei es auffällig ist, dafs entgegen der sonst beobachteten Gesetzmäfsigkeit beide Bromatome an demselben C-Atom haften.

Von der Monobrombrenzweinsäure, F. 202—204°, sind zwei Isomere, F. 137° u. 148°, bekannt; davon giebt die erstere beim Kochen mit W. Paraconsäure, mit Soda Itakonsäure, hat also wahrscheinlich die Formel I; die andere, F. 148°, giebt mit Soda Methakrylsäure, und ihr kommt vermutlich die Formel II zu. Es ist nur noch eine strukturisomere Säure möglich, von der aber zwei geometrisch-isomere Modifikationen III u. IV existieren können



und eine von diesen ist die Monobrombrenzweinsäure des Vf.'s. Sie spaltet beim Erhitzen auf 210° im Ölbade Br u. W. ab und geht in Citraconsäureanhydrid über. Die Säure ist also *„Parasymmetrische Brommethylbernsteinsäure"*. (B. **23**. 1924—29. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

D. Gernez, *Veränderung des Rotationsvermögens bei Einwirkung von Äpfelsäure auf neutrales Natrium- und Kaliumwolframat*. Auf Zusatz von neutralem Na-Wolframat zu einer konstanten Menge Äpfelsäure nimmt deren ursprünglich schwachpositive Drehung ab, wird negativ u. erreicht ein Maximum, wenn 1 Äq. Säure auf 1 Äq. Salz vorhanden ist. Bei stärkerem Zusatze des Salzes sinkt die Rotation wieder und wird bei 2 Äq. Salz schwach positiv. Bei noch stärkerem Zusatze des Salzes wird die Rotation wieder negativ u. erreicht wieder in diesem Sinne ein Maxi-

mum (schwächer als das erste negative Maximum), wenn auf 1 Äq. Säure 2,5 Aq. Salz kommen. In dieser Weise kann das Rotationsvermögen der Äpfelsäure durch vermehrten Zusatz des Salzes noch weiter geändert werden, bis endlich bei 8 Äq. Salz auf 1 Äq. Säure ein positives Maximum erreicht wird, welches 45 mal gröfser ist als die ursprüngliche Drehung der reinen Äpfelsäure. Ahnlich waren die Resultate mit K-Wolframat. Diese Ergebnisse schliefsen sich den früher (**90**. I. 17. 755.) vom Vf. mitgeteilten an. (Cr. **110**. 1365—68. [30/6.*].) SACHSSE.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über die Produkte der Destillation von citronensauren Salzen.* Durch Destillation von Natriumcitrat mit Ätzkalk wurde ein Öl gewonnen, aus dem durch fraktionierte Destillation vier Körper abgesondert wurden: C_5H_6O, K. 58—60°, $C_6H_{10}O$, K. 90°, $C_{10}H_{16}O$, K. 120°, $C_7H_{10}O$, K. 210°. Bei einem anderen Destillationsversuche wurde eine wss. und eine ölige Schicht erhalten. Die letztere gab mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des *Propylaldehyds*, identisch mit dem von FISCHER und LAYCOCK dargestellten Prod. (**89**. I. 251). Die höher sdd. Anteile des Öles zeigten die charakteristischen Rkk. der homologen Furfurane; es wurde ein mit konz. HCl befeuchteter Fichtenspan durch die Dämpfe hell bis dunkelgrün gefärbt. Eine besonders sorgfältig gereinigte Fraktion vom K. 210° hatte die Zus. $C_{13}H_{16}O$, was auf ein *Triallylfurfuran* $(C_3H_5)_3C_4HO$ schliefsen läfst. Furfuranderivate können aus Citronensäure entstehen, indem zunächst die Umsetzung stattfindet:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ HOC{-}CH_2.COOH \\ COOH \end{array} = 2CO_2 + \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ HOC{-}CH_2H \\ H \end{array}$$

und aus dem dabei gebildeten Körper durch Wegnahme von 2 Mol. W. Furfuran, $\begin{array}{l} HC{=}CH \\ HC{=}CH \end{array}>O$. (B. **23**. 1915—18. 21/6. Riga.) BÖDLÄNDER.

J. König, *Ätherexplosionen.* Im vergangenen Frühjahre beobachtete Vf. mit dem als puriss. bezogenen Ä. auffallende Unregelmäfsigkeiten bei Fettbestimmungen. Die erhaltenen Fettrückstände mufsten unter Überblasen von Luft verhältnismäfsig lange im Wasserbade getrocknet werden, um konstante Zahlen zu zeigen, u. gleichzeitig zeigte der Fettrückstand auffallend stechenden Geruch. Der erste Assistent der Versuchsstation Münster, E. FRICKE, wollte dieser Erscheinung auf den Grund gehen, destillierte 500 ccm des Ä. auf dem Wasserbade ab u. brachte den schwer flüchtigen Rückstand von etwa 3 ccm in ein Fraktionierkölbchen. Etwa die Hälfte ging zwischen 40—50° über, dann stieg das Thermometer rasch auf 100 u. 103°, es bildeten sich weifse Dämpfe u. nun erfolgte eine heftige Explosion, welche leider dem Dr. FRICKE das eine Auge bleibend (staarblind) verletzte, den anderen, dabei stehenden Chemiker der Station wenigstens vorübergehend schwer beschädigte. Hierzu bemerkt Vf. noch, dafs mit demselben Ä. schon vorher zweimal Explosionen beobachtet worden waren. Die Fettextraktionsrückstände in Glaskolben waren in eine Infundirbüchse auf ein kochendes Wasserbad gestellt u. die Büchse locker mit einem Uhrglase bedeckt. Die Explosion erfolgte unter starkem Knall u. Zersplitterung aller Glasapparate. Letztere Beobachtung an dem ätherhaltigen Fettrückstande erinnert an eine ähnliche, von SCHÄR (**87**. 1100) beschriebene Erscheinung, welche dieser auf einen Gehalt des Ä. an Wasserstoffsuperoxyd, möglicherweise auch an Äthylperoxyd, $(C_2H_5)_4O_8$, zurückführte. Auch POLECK u. THÜMMEL haben (**89**. II. 1020) ähnliche Erfahrungen mitgeteilt u. diese mit der Anwesenheit von Vinylalkohol in dem gewöhnlichen Ä. in Zusammenhang gebracht. Vf. kann nicht sagen, ob der bei ihm verwendete Ä. auch Wasserstoffsuperoxyd oder Vinylalkohol enthalten hat, da der Rest desselben eben zu dem beklagenswerten Vers. verwandt worden ist,

empfiehlt aber folgende Vorsichtsmafsregeln: 1. Man verwende keinen stark wasserhaltigen u. keinen H_2O_2-haltigen Ä. von saurer Rk., welcher beim Verdunsten einen Rückstand hinterläfst, besonders keinen A., welcher beim Verdunsten einen stechenden Geruch hinterläfst. 2. Man bewahre den Ä. im Keller unter Lichtabschlufs in kleineren, gut verschlossenen Glasgefäfsen auf, welche dem Verbrauche so angepafst sind, dafs sie nicht öfter geöffnet zu werden brauchen, um sie ihres Inhaltes zu entleeren. Die Prüfungsmethoden auf W., H_2O_2 u. saure Rk. sind bekannt, es sei noch erwähnt, dafs H_2O_2-haltiger Ä. gleichzeitig Aldehyd enthalten u. mit Ätzkali sich gelb färben soll. Den ständigen Begleiter des Ä., den Vinylalkohol, kann man nach Polecк u. Thümmel abscheiden durch wiederholtes Schütteln mit W., durch eine alkal. Quecksilberchloridlsg., durch Behandeln mit Brom, durch Phenylhydrazin, u. endlich durch Kaliumhydroxyd, wodurch er vollständig zers. wird. (LVSt. **37**. 1—7. [Sept. 89.] Münster.) Sachsse.

Heinrich Müller, *Über die Chlorsubstitutionsprodukte des Chlorameisensäureäthylesters.* Beim Einleiten trockenen Chlorgases in schwach sied., dem direkten Sonnenlichte ausgesetzten Chlorameisensäureäthylester u. erneuter Chlorierung der bei der fraktionierten Dest. erhaltenen Vor- u. Zwischenläufe wurden folgende Prodd. erhalten, deren Konstitution nach der von W. Hentschel (**87**. 1102. 1344. 1456) bei den gechlorten Produkten des Chlorameisensäuremethylesters angewandten Methode durch Zers. mittels Aluminiumchlorid festgestellt wurde. 1. Chlorameisensäure-α-monochloräthylester, $ClCO.O.CHCl.CH_3$ (K. 118—119°, D^{15}.1,325, farbloses Öl); wird durch Al_2Cl_6 in CO_2, Chloräthylen u. Äthylidendichlorür, $C_2H_4Cl_2$ (K. 57—58°) zersetzt; zerfällt beim Erwärmen mit W. in CO_2, Salzsäure u. Aldehyd; liefert beim Erhitzen mit absolutem A. unter Salzsäureabspaltung Kohlensäureäthyl-α-chloräthylester, $C_2H_5O.CO.OCHCl.CH_3$ (K. 158—160°, D^{15}.1,136, farbloses Öl); beim längeren Kochen mit A. entsteht unter Abspaltung von HCl, $CH_3.CHO$, $CH_3.CHCl.OH$ Kohlensäureäthylester, $CO(OC_2H_5)_2$ (K. 126°, Öl); 2. eine Verb. von gleich viel Molekülen des α-Monochlor- u. des Dichloräthylesters der Chlorameisensäure: $C_2H_4Cl.O.CCl<\overset{O}{\underset{O}{>}}CCl.O.C_2H_3Cl_2$ (153,5—154,5° unter Zers. in die beiden Moleküle, D^{15}.1,440°); kann aus den Komponenten nicht einfach hergestellt werden; wird durch Al_2Cl_6 in CO_2, Äthylidendichlorür (K. 58°) u. Chloräthylendichlorür (K 113—114°) zersetzt; 3. Chlorameisensäuredichloräthylester, $Cl.CO.O.CHCl.CH_2Cl$ (K. 159—160°, farbloses Öl, D^{15}. 1,510); wird durch Al_2Cl_6 in CO_2 u. Chloräthylendichlorür, $CHCl_2.CH_2Cl$ (K. 113—114°) zers.; liefert mit A. unter HCl-Entwickelung Kohlensäureäthyl-$\alpha\beta$-dichloräthylester, $C_2H_5O.CO.O.CHCl.CH_2Cl$ (K. 195—196°, riecht nach Äpfeln, Öl); 4. Chlorameisensäuretrichloräthylester, $ClCO.O.CCl_2.CH_2Cl$ (K. 169—170°, D^{15}. 1,584), wird durch Al_2Cl_6 in CO_2, HCl, unsymmetrisches Tetrachloräthan, $CCl_2.CH_2Cl$ (K. 134 bis 136°, Öl) u. Trichloräthylen, $CCl_2=CHCl$ (K. 85—90°) zersetzt; 5. Chlorameisensäuretetrachloräthylester, $ClCO.O.C_2HCl_4$ (K. 176—177°, D^{15},1,660); die Zers. mit Al_2Cl_6 ergiebt CO_2, HCl u. Tetrachloräthylen, $CCl_2=CCl_2$ (K. 120—121°); 6. Chlorameisensäurepentachloräthylester, $ClCO.O.C_2Cl_5$ (K. 140—141° bei 110 mm, D^{15}. 1,702); wird bei der Dest. unter gewöhnlichem Drucke zum Teil in CO_2, Perchloräthan, C_2Cl_6 (F. 182°, campherähnlich riechende Krystalle), Kohlenoxychlorid, $COCl_2$ u. Trichloracetylchlorid, $CCl_3.COCl$ (K. 118°) zersetzt; Al_2Cl_6 spaltet den Ester glatt in CO_2 u. Hexachloräthan, C_2Cl_6; mittels sd. W. zerfällt der Ester hauptsächlich in CO_2 u. Perchloräthan (F. 182°), in geringer Menge in CO_2, HCl u. Trichloressigsäure, $CCl_3.COOH$; wss. Ammoniak bewirkt die Zers. in hauptsächlich Trichloressigsäurederivate, z. B. in Übereinstimmung mit Cloëz (A. **60**. 259) in Chloroform; Harnstoff wurde hierbei nicht aufgefunden; A. liefert beim Erwärmen in Übereinstimmung mit Cloëz Trichloressigester u. Chlorameisensäureester, welch letzterer beim längeren Erhitzen

in Kohlensäureester übergeht. (A. **258**. 50—66. 7/6. [13/3.] Leipzig. Chem. Lab. vom Prof. J. WISLICENUS.) WACHTER.

N. D. Zelinsky, *Über das Suberon.* Anläfslich einer Mitteilung MARKOWNIKOW's, dafs das Suberon Heptamethylenketon sei, spricht Vf. die Vermutung aus, dafs eher an Dimethylpentamethylenketon zu denken wäre. Dem Vf. gelang es, eine symmetrische Dimethyladipinsäure darzustellen, die sowohl nach dem F. als nach ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln an die Korksäure erinnert. Wie letztere, so hat auch die Säure des Vf's. F. 140°. (Sitzungsprot. der chem. Sekt. des 8. russ. Naturf.- u. Ärztekongr. 30/12*.]; Ž. **22**. I. 78.) JANEČEK.

Leonard Dobbin, *Tertiäres Butylmerkaptan.* Digeriert man bei mäfsiger Wärme tertiäres Butyljodid mit Schwefelzink, so entsteht *tertiäres Butylmerkaptan*; farblose, sehr flüchtige Fl. von K. 65—66°, von höchst unangenehmem Geruch, welche in einer Kältemischung zu einer weifsen halb durchsichtigen M. erstarrt. Mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat bildet der Körper unl. Verbb. Gleichzeitig mit dem Merkaptan entstehen auch Körper von höherem K., wahrscheinlich Triisobutylen und tertiäres Butylsulfid. (LChS. [5/6.*]; ChN. **61**. 312.) BODLÄNDER.

T. E. Thorpe u. **B. North**, *Diäthylphosphorige Säure.* (JCh. **57**. 634—36. — C. **90**. II. 94.) ARENDT.

Wl. Markownikow, *Über die Tetramethylendicarbonsäuren.* Vf. veröffentlicht nun die Details zu der bereits angezeigten (**90**. I. 424) Arbeit. Die aus α-Chlorpropionsäureäther mit trockenem Na-Alkoholat dargestellte *symmetrische Tetrilendicarbonsäure* krystallisiert aus wss. Lsg. in sehr schönen tetragonalen Prismen, aus heifser Lsg. in schmalen, platten Prismen bis 5 mm Länge. In wasserfreiem A. ist sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ll., viel schwerer in Ä. 1 Tl. Säure wird von 26 Tln. W. gelöst. Das Chloranhydrid ist leicht aus dem Na-Salze mit PCl_5 zu erhalten. Es krystallisiert in Nadeln u. giebt in äther. Lsg. mit konz. wss. NH_3 das nicht näher untersuchte Amid. Verss., nach ANSCHÜTZ's Methode das Anhydrid darzustellen, schlugen fehl; es entstand dabei wahrscheinlich das *Acetochloranhydrid*, $C_4H_6{<}^{COCl}_{CO.C_2H_3O}$. Besser bewährte sich die Methode von dem Vf. u. ANSCHÜTZ. Behandlung des Silbersalzes mit Chloracetyl. Das so entstehende Acetoanhydrid, $C_4H_6(CO_2.C_2H_3O)_2$, zerfällt bei 150—160° in die Anhydride der Essigsäure u. *Tetrilendicarbonsäure.* Letzteres wird als sehr dicke, von Verunreinigungen braune Fl. erhalten, wenn man das gemischte Anhydrid unter vermindertem Drucke destilliert u. die Destillation unterbricht, sobald das Essigsäureanhydrid abdestilliert ist u. das isomere krystallinische Anhydrid zu übergehen beginnt. Das so erhaltene unreine Anhydrid verwandelte sich nach langem Stehen in eine krystallinische M. Es löst sich sehr schwer in sd. absolutem Ä. u. geht beim Dest. unter gewöhnlichem Drucke in das isomere Anhydrid über; mit W. liefert es die ursprüngliche Säure. Das isomere Anhydrid ist eine farblose, krystallinische Substanz, bei 49—50° schm., bei 254—255° (korr.) sd., schwer l. in absolutem Ä., in W. unter Bild. einer neuen wasserfreien Säure löslich, die ihrerseits etwa zehnmal leichter in W. l. ist, als die ursprüngliche Säure, bei 138—139° schm. u. sich durch Erhitzen ihrer wss. Lsg. mit einigen Tropfen HCl in die schwerer l. Säure nicht verwandelt. Dargestellt wurden das Na-, NH_4-, Ca- u. Ag-Salz. Das Anhydrid der leichter schm. Säure kann auch direkt aus der symmetrischen Säure erhalten werden. Vf. fafst die Säure vom F. 170—171° als die p-Verb. $C_2H_5.OC.O\overset{CH_2-CH.CO_2.C_2H_5}{\underset{CH_2-CH}{CH}}$, ihre Isomere als die o-Verb. $\overset{CH_2-CH.CO_2H}{\underset{CH_2-CH.CO_2H}{\ }}$ auf. (Z. **22**. I. 279—90. 12.[24]/2. Moskau.) JANEČEK.

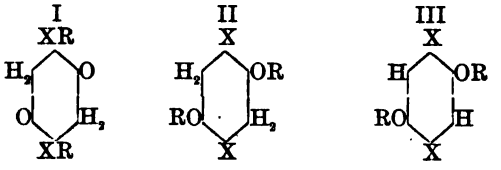
W. Mader, *Beiträge zur Kenntnis reiner Honigsorten.* Vf. ging von der Idee aus, zu untersuchen, in wieweit der fragliche dextrinartige, den polarisierten Lichtstrahl rechtsdrehende Körper in den Honigsorten verbreitet sei oder ob etwa gewisse Sorten ihn vorzugsweise besitzen. Die ausgeführten Gärversuche lieferten den Beweis, dafs in allen Honigen ein durch Gärung je nach Umständen schneller oder langsamer zerstörbarer, rechtspolarisierender Körper vorhanden ist, der sich besonders bei geringen Mengen der Beobachtung leicht entzieht. Es ist jedoch nicht ersichtlich, ob gewisse Pflanzennektare an seinem Auftreten vorzugsweise Teil haben, oder ob er ein allgemein vorhandenes Zwischenprodukt der Zuckerbildung darstellt. Honigthau scheint nicht seine Ursache zu sein, ebensowenig Bierwürze. Das von SIEBEN aufgestellte Kriterium (**84**. 787) für reinen Honig bleibt auch dann zweifelhaft, wenn zur Vergärung die auf den dextrinartigen Körper augenscheinlich intensiver einwirkende Preſshefe genommen wird. Da sich das von SIEBEN angegebene zweite Verfahren, die Inversion des Gärrückstandes, auf das erste stützt, so wird mittels derselben unter Umständen das Resultat ebenfalls unrichtig ausfallen müssen. Nachdem die Bestimmung des Zuckers im Honig, die Polarisation desselben u. seine Zus. besprochen worden ist, ebenso die Beurteilung von Verfälschungen, stellt Vf. aus seinen bisherigen Verss. folgende Gesichtspunkte für die Unters. auf. 1. Bestimmung des Trockenrückstandes u. der Asche (10 g Honig 6 Stunde bei 95° getrocknet), da oft scheinbar konsistente Honige verhältnismäſsig viel W. u. dementsprechend weniger Zucker enthalten. 2. Herstellung einer Lsg. von 15 Honig auf 100 ccm u. Polarisation dieser Lsg. 3. Bestimmung des Zuckers in 1,2% Lsg. nach ALLIHN. War Verfälschung mit Rohrzucker vorgelegen, so wird sich dieselbe bei der Zuckerbestimmung u. Polarisation bemerken lassen, doch dürfte ein Gehalt von 8—10% noch nicht als Verfälschung zu betrachten sein. Traubenzucker u. Stärkesirup werden den Drehungswinkel stets in sehr merklicher Weise nach Rechts verschieben. In beiden Fällen wird eine Vergärung mit Hefe nötig sein, um über die Natur des rechtsdrehenden Körpers Aufschluſs zu erhalten u. zwar wird sich zur Unterscheidung von Gallisin u. jenen erstgenannten Preſshefe dann empfehlen, wenn nach der zweiten Inversion noch eine bemerkenswerte Reduktion stattgefunden hatte, indem dann nur hauptsächlich die unvergärbaren Stärkedextrine zur Beobachtung kämen. Im anderen Falle aber wird Bierhefe bessere Dienste leisten u. besonders einen zweifelhaften Naturhonig leichter als solchen erkennen lassen.

Die weiteren Verss. hatten die *Reindarstellung des Gallisins* zum Zwecke, führten aber nicht zum gewünschten Ziele. (AH. **10**. 399—444. Erlangen. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem.) PROSKAUER.

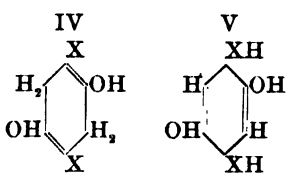
W. E. Stone, *Über die Kohlehydrate des Pfirsichgummis.* Der aus der Rinde oder der Frucht des Pfirsichbaumes (Persica vulgaris) ausflieſsende Gummi ist in W. l. u. die Lsg. reagiert schwach sauer u. zeigt deutliche Linksdrehung. Durch Kochen mit H_2SO_4 wird der Gummi in ein Prod. verwandelt, welches 95,2—98,4° rechts drehte, von süſsem Geschmack war u. FEHLING'sche Lsg. reduzierte. Durch häufige Umkrystallisation gelang es, das Prod. in zwei Körper zu spalten, die eine Rechtsdrehung von 102,3°, bez. 82,09° zeigten. Der erstere Körper ist *Arabinose* (α_D 104°) und dies wurde auch dadurch bewiesen, dafs aus ihm bei Destillation mit H_2SO_4 u. Versetzen des Destillats mit verd. HN_3 Furfuramid entstand. Der andere Körper ist *Galaktose* u. bildet bei Erhitzung mit HNO_3 Schleimsäure, von der auch die Phenylhydrazinverb., F. 154°, dargestellt wurde. Arabinose und Galaktose wurden sowohl aus dem Gummi der Rinde als dem der Früchte gewonnen. (AmCh. **12**. 435—40; La Fayette. Ind.) BOELÄNDER.

J. U. Nef, *Über tautomere Verbindungen* II. (**89**. I. 412). Führt man in den *Succinobernsteinsäureäther* Alkyle oder Säurereste R ein, so können dieselben ent-

weder direkt an C gebunden sein, wie in Formel I, oder an den Sauerstoff, wie in Formel II. Im ersteren Falle sind keine chemischen Isomeren möglich, sondern nur zwei geometrische Isomere, im letzteren können die Wasserstoffatome solche Stellungen einnehmen, daſs sechs verschiedene ($\Delta_{1,4}$, $\Delta_{1,3}$, $\Delta_{1,5}$, $\Delta_{2,6}$, $\Delta_{2,5}$ $\Delta_{3,6}$) disubstituierte Dihydrodioxyterephtaläther gebildet werden, aus denen aber nur ein disubstituierter *Dioxyterephtaläther*, Formel III, entstehen kann. Dieselben Folgerungen gelten für p-Diketohexamethylencarboxyläther, bezw. Dioxypyromellithäther. Man erhält in der That nur einen Dibenzyl- und einen Dibenzoyldioxyterephtaläther, aber drei isomere Dibenzyl-, fünf isomere Dibenzoylsuccinobernsteinäther. Damit ist bewiesen, daſs Succinobernsteinäther ein Dihydroterephtaläther ist. Die Annahme, daſs der Sauerstoff darin bald eine Keton-, bald ein Phenolsauerstoff ist, stützt sich darauf, daſs der Körper mit Phenylhydrazin eine Verb. giebt; diese ist aber kein Hydrazon, sondern ein Hydrazid, wie auch andere Phenole, z. B. das von BAEYER und KOCHENDÖRFER untersuchte Phloroglucin (**89**. II. 744), mit Phenylhydrazin Hydrazide geben. Auch für die Verb. von Hydrochinontetracarboxyläther mit Phenylhydrazin bewiesen Vff., daſs es ein Hydrazid sei. Vielleicht geht die Rk. zwischen Phenylhydrazin u. Acetessigester in analoger Weise vor sich.



Man darf deshalb den Succinobernsteinäther und den Dioxyterephtaläther nicht als tautomere Verbb. ansehen; sie reagieren nur als phenolartige Körper, und daſs von beiden verschiedene Modifikationen existieren, hat mit ihrer chemischen Konstitution nichts zu thun, sondern beruht nur auf verschiedener Anordnung der Moleküle. Gegen die von HANTZSCH und HERRMANN aufgestellte Annahme, daſs den gefärbten Verbb. Keton-, bezw. Chinoncharakter, den ungefärbten Benzolstruktur zukäme (**88**. 966. 967) führt Vf. eine Reihe Beispiele an, wonach Körper von zweifelloser Benzolstruktur gefärbt, hydrogenierte Benzolderivate dagegen farblos sind. — Bei Verseifung der fünf isomeren Dihydrodibenzoyldioxyterephtaläther, entstehen nicht, wie angenommen werden könnte, fünf isomere Dihydrodioxyterephtaläther, sondern nur Succinylbernsteinäther. Es findet also eine Wanderung der doppelten Bindungen statt, unter Bildung nur eines beständigen Körpers, der ein $\Delta_{1,4}$- oder $\Delta_{2,5}$-Derivat, Formel IV oder V, sein kann. Die letztere Formel ist die wahrscheinlichere.



Enthält der Succinylbernsteinsäureäther keinen Keton-, sondern nur Phenolsauerstoff, so ist es wahrscheinlich, daſs auch der Acetessigester eine Hydroxylgruppe besitzt u. die Formel hat: $CH_3.COH : CH.CO_2C_2H_5$. Versuche, darüber Aufschluſs zu erhalten, wurden angestellt und werden fortgesetzt. Es wurde dabei ein in Alkalien unl. Derivat, der *Dibenzoylacetessigester*, $CH_3.CO.C(C_6H_5CO)_2.CO_2(C_2H_5)$, durch Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumacetessigester erhalten.

Im experimentellen Teile wird die Bildung von *Dihydrodiamidopyromellithäther*, $C_6H_2(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 212°, bei Behandlung von Diamidopyromellithsäure mit H_2SO_4 u. Zinkstaub beschrieben; der Körper ist ganz farblos. Dioxypyromellithsäure bildet mit Phenylhydrazin ein *Pyrazolon*, $C_6(CO_2H)_2\left(\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>NC_6H_5\right)_2$; dasselbe geht bei Erhitzung mit Benzoylchlorid in das *Dibenzoyldipyrazolonanhydrid* über $O<\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}>C_6\left(\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>\begin{matrix}NC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}\right)_2$, F. 140°. Bei Erhitzung von Dioxypyromellithsäure auf

300—350° entsteht *Hydrochinontetracarbonsäureanhydrid*, $C_6(OH)_2\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O\right)_2$; dasselbe bildet bei Einw. von Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat. Wird Dioxypyromellithsäure mit wss. Bromlösung behandelt, so geht es in *Bromanil* über; *Chloranil* entsteht bei Einw. von HCl und Kaliumchlorat, während durch Jodsäure kein Jodanil, sondern Jodoform gebildet wird. Wird Hydrochinontetracarbonsäure mit HNO_3 behandelt, so entsteht nicht Nitranil, sondern *Nitranilsäure*. Wasserstoff kann nicht zur Dioxypyromellithsäure addiert werden, ohne daſs CO_2 abgespalten wird, u. auch durch Verseifung von Dihydrodioxypyromellithsäureäther gelingt es nicht die freie, hydrogenierte hydroxylierte Benzolcarbonsäure darzustellen. Solche Verbb. sind also sehr unbeständig und daraus folgt, daſs die so beständigen Dioxyterephtalsäure und Dioxypyromellithsäure Benzolderivate sind. Da sie gefärbt sind, so ist damit ein neuer Beweis gegen die von HANTZSCH u. HERRMANN aufgestellte Annahme geliefert.

Durch Zufügen einer Lsg. von Natriumäthylat in Chlf., zu einer Lsg. von Dioxypyromellithsäuremethyläther in Chlf. wurde die Dinatriumverb. dieser Körper dargestellt. Dieselbe setzt sich um mit Jodmethyl zu *Dimethoxypyromellithsäuremethyläther*, $C_6\begin{matrix}(OCH_3)_2\\(CO_2CH_3)_4\end{matrix}$, F. 134°, mit Acetylchlorid zu dem entsprechenden *Diacetyl-*, F. 147° mit Benzoylchlorid zu dem *Dibenzoylderivat*, F. 157°, um. Das Diacetylderivat geht bei Behandlung mit Zinkstaub u. HCl in den *Dihydrodiacetyldioxypyromellithsäuremethyläther*, $H_2C_6\begin{matrix}(OCOCH_3)_2\\(CO_2CH_3)_4\end{matrix}$, F. 173°, über u. auch das Dibenzoylderivat bildet ein bei 135° schm. Dihydroprod. Die nämlichen Körper entstehen auch bei Behandlung des Dinatriumsalzes des p-Diketohexamethylencarbonsäureäther mit bezw. Acetyl- u. Benzoylchlorid u. daraus folgt, daſs in beiden Fällen die substituierenden Gruppen an Sauerstoff gebunden sind. Der p-Diketohexamethylencarbonsäureäther ist demnach ein Dihydrodioxypyromellithsäureäther, $H_2C_6\begin{matrix}(OH)_2\\(CO_2C_2H_5)_4\end{matrix}$.

Um auch für die substituierten Dioxyterephtalsäureäther u. Succinylbernsteinäther den Nachweis zu führen, daſs in ihnen die substituierenden Gruppen an Sauerstoff gebunden sind, wurden die folgenden Verbb. dargestellt. *Dimethoxyterephtalsäureäther*, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$, durch Umsetzung der Dinatriumverb. des Dioxyterephtalsäureäthers mit Methyljodid bildet farblose, blau fluoreszierende Krystalle von F. 101,5°; durch Kochen des Äthers mit Natronlauge kann die freie Säure $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2$, F. 265°, dargestellt werden. Wasserstoffadditionsprodd. des Äthers konnten im reinen Zustande nicht erhalten werden. Der *Dibenzyldioxyterephtalsäureäther*, $C_6H_2(OCH_2C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 96,5°, ging bei Reduktion mit Zinkstaub u. konz. HCl in den *α-Dihydrodibenzyldioxyterephtalsäureäther*, F. 169°, über; bei Behandlung von Dinatriumsuccinylobernsteinsäureäther mit Benzylchlorid entstanden zwei diesem Körper isomere *β-* u. *γ-* u. eine polymere *π*-Verb. Die *β*-Verb. hat F. 148,5° u. polymerisiert sich beim Umkrystallisieren aus konz. H_2SO_4 in die *π*-Verb., F. 272°; die *γ*-Verb. hat F. 140,5°.

Das *Diacetylderivat* des *Dioxyterephtalsäureäthers*, F. 154°, ist isomorph mit dem bei 169° schm. Diacetylderivat des Succinylobernsteinsäureäthers; beide sind monoklin, a : b : c, bezw. 1,9292 : 1 : 1,2037 u. 1,9814 : 1 : 1,2225, *β* 71° 1′ u. 69° 39½′ (MUTHMANN). Das *Dibenzoylderivat*, F. 174°, bildet bei Reduktion mit HCl u. Zinkstaub in wss. Lsg. drei isomere Dihydrokörper, eine *α*-Verb., F. 169°, eine *β*-Verb., F. 138° u. eine *γ*-Verb., F. 102,5°. Wird die Reduktion in alkoh. Lsg. vorgenommen, so entstehen neben der *α*-Verb. noch zwei dieser isomeren Körper, die voneinander u. den *α-*, *β-* u. *γ*-Verbb. gänzlich verschieden sind. Bei Behandlung von Dinatriumsuccinylobernsteinsäureäther mit Benzoylchlorid wird nur ein Dibenzoylderivat gebildet, welches mit dem *α*-Dihydrodibenzoyldioxyterephtalsäureäther identisch ist.

Zur Vervollständigung seiner Arbeit über das Durol (**87**. 223) giebt Vf. eine Beschreibung folgender Verbb.: *Dinitropyromellithsäuremethyläther*, F. 180,6°, *Diamidopyromellithsäuremethyläther*, F. 199,6°, *p-Diketohexamethylentetracarbonsäuremethyläther*, F. 175°, *Dioxypyromellithsäuremethyläther*, F. 207°, *Chinonpyromellithsäuremethyläther*, F. 208°. (AmCh. **12**. 379—425; Worcester. Mass. 2/5.) BODLÄNDER.

Hans Alexander, *Über Phenyläpfelsäuren*. Zu Phenylfumarsäure u. Phenylmaleïnsäure, welche in bezug auf räumliche Lagerungsverhältnisse geprüft werden sollen, konnte man voraussichtlich mittels der Phenyläpfelsäuren gelangen. Von letzteren müssen zwei strukturisomere Modifikationen existieren, zu deren Gewinnung Vf. folgende Wege einschlug:

1. Darst. der *β-Phenyläpfelsäure*, $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\HO.CH.CO_2H\end{matrix}$ (F. unscharf 150—160° unter Abspaltung von W. u. Übergang in Phenylmaleïnsäure, weifses Pulver aus Ä., ll. in W.). Phenylessigester u. Amcisensäureester wurden nach W. WISLICENUS (**87**. 1489) durch Natrium kopuliert, aus der Natriumverb. durch Ansäuern der Formylphenylessigester I gewonnen, letzterer mittels Blausäure in das Nitril II übergeführt und dieses durch Kochen mit Salzsäure zu der gesuchten *α*-Phenyl-*β*-oxybernsteinsäure III verseift; als Nebenprodukt entstand hierbei der ölförmige *α*-Phenyl-*β*-oxybernsteinsäuremonäthylester, $C_{12}H_{14}O_5$.

I $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5\\CHO\end{matrix}$ II $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5\\CH.OH\\CN\end{matrix}$ III $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5\\CH.OH\\CO_2H.\end{matrix}$

Die *β*-Phenyläpfelsäure unterscheidet sich von der isomeren *α*-Verb. (s. u.) durch F., Löslichkeit in W. (37,35% g bei 15°) u. das Verhalten in der Hitze, wobei dieselbe, wie schon oben erwähnt, *Phenymaleïnsäureanhydrid*, $\begin{matrix}C_6H_5.C.CO\\\|\ \ >O\\HC.CO\end{matrix}$ (F. 119°, farblose Nadeln) liefert. Die Konstitution der *β*-Phenyläpfelsäure ist durch ihre Synthese sicher festgestellt.

2. Darst. *der α-Phenyläpfelsäure (α-Phenyl-α-oxybernsteinsäure*, $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH).CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (F. 187—188°, kurze Prismen aus Chlf., Löslichkeit in W., 1,57% g bei 15°). Zunächst wurde nach C. BEYER (Jpr. [2.] **31**. 383) Mandelsäureester, $C_6H_5.CH.(OH).CO_2.C_2H_5$ (K. 256—257°, F. 26—27°, Nadeln) hergestellt, dieser mittels HBr (Erhitzen auf 150°, 2 Stdn.) in Phenylbromessigsäure (F. 82—83°, Prismen) übergeführt, diese zu $C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5$ (K. 143—145° bei 10 mm) verestert, aus letzterem Ester durch Einw. von Natriummalonsäureester der *Phenylcarboxylbernsteinsäureester*, $(C_6H_5)(CO_2.C_2H_5)CH—CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (F. 45—46°, K. 202° bei 12 mm, farbl. Nadeln) gewonnen. Wss. Kalilauge verseift den Ester bei gewöhnlicher Temperatur zu *Phenylcarboxylbernsteinsäure*, $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (F. 170—171° unter Zers., farblose Täfelchen, ll. in h. W.), die ihrerseits beim Schmelzen unter CO_2-Entw. in *Phenylbernsteinsäure*, $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (F. 167°, farblose Nadeln aus sd. W.) übergeführt wird. Bei der sehr leicht erfolgenden Bromierung der Phenylbernsteinsäure wird das eine, nächst der Phenylgruppe befindliche Wasserstoffatom durch Brom ersetzt I, das Bromatom wird aber beim Hinzukommen von W., namentlich vollständig in der Wärme unter Bild. der *α*-Phenyläpfelsäure II durch Hydroxyl ersetzt. Letztere giebt beim Erhitzen über F. unter Austritt von W. Phenylfumarsäure III (?) F. 161—162°, rundliche Aggregate aus W.), resp. von W. u. CO_2, wahrscheinlich Atropasäure IV (F. 105—106°):

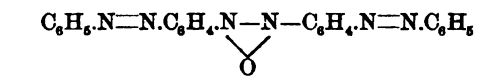
I $C_6H_5.CBr.CO_2H$ $CH_2.CO_2H$ II $C_6H_5.C(OH).CO_2H$ $CH_2.CO_2H$ III $C_6H_5.C.CO_2H$ $CH.CO_2H$ IV $C_6H_5.C.CO_2H$ CH_2.

Bei Bromierung der Phenylbernsteinsäure entstand als zweites Prod. *Phenylmaleïnsäureanhydrid*: $C_6H_5.CH.CO$ $CH.CO$ >O (F. 119—119,5°, farblose Nädelchen aus sd. CS_2, unl. in W.) dadurch, daſs in einem Teile der Moleküle ein Wasserstoffatom der Methengruppe durch Brom ersetzt u. die so gebildete zweite Phenylbrombernsteinsäure unter gleichzeitiger Anhydridbild. Bromwasserstoff noch leichter als die analog zusammengesetzte β-Phenyläpfelsäure W. abspaltet. (A. **258**. 67—86. 7/6. [13/3.] Leipzig. Chem. Lab. vom Prof. J. WISLICENUS.) WACHTER.)

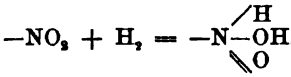
G. G. Henderson, *Die Reinigung der künstlichen Salicylsäure.* Nach Verss. von CHARTERIS, Glasgow, sind die schädlichen Nebenwirkungen beim Gebrauch von Salicylsäure oder salicylsaurem Natron auf Verunreinigungen zurückzuführen, die der künstlichen Salicylsäure im Gegensatz zu der aus dem Wintergrünöl bereiteten anhaften. Es ist deshalb von groſser Wichtigkeit die künstliche Salicylsäure zu reinigen u. dies geschieht am besten nach der von WILLIAMS vorgeschlagenen Methode durch Überführung in das Calciumsalz u. Umkrystallisieren desselben aus h. W. Die gereinigte Säure gleicht vollkommen in ihren physikalischen Eigenschaften wie in ihrer noch in groſsen Mengen unschädlichen Wirkung auf Kaninchen der aus Wintergrünöl. Der käuflichen Salicylsäure ist als Hauptverunreinigung Kresotinsäure beigemengt, von der schon 1 Gran (0,0648 g) genügt, um ein Kaninchen von 2 Pfund zu töten, während 15 Gran reiner Salicylsäure bei Kaninchen weder Lähmung noch selbst Mattigkeit hervorriefen und 10 Gran käuflicher Salicylsäure Kaninchen von $2^1/_2$ Pfund töteten. — Enthält Salicylsäure nur geringe Mengen von Verunreinigungen so krystallisiert sie aus verd. A. in netzartig verschlungenen feinen Nädelchen; die reine Salicylsäure dagegen bildet groſse deutliche Krystalle und hierdurch ist sie besser als auf chemischem Wege von unreiner zu unterscheiden. (JSI. **9**. 581. Glasgow and Scottish Section. [3/6.*].) BODLÄNDER.

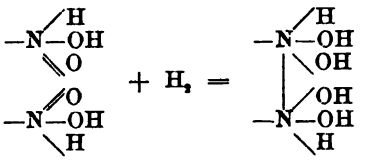
Adolf Baeyer, *Über die Konstitution des Benzols.* 4. Abhandl. **Josef Herb**, *Über die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure.* (Schluſs v. **89**. II. 30.) Es wurden die Unterss. von BAEYER's über die Hydroterephtalsäuren (**88**. 713. 740. 831; **89**. II. 31) einer erneuten Kontrolle unterworfen u. zugleich einige Lücken bezüglich der krystallographischen Verhältnisse auszufüllen gesucht. Resultate: 1. Die Angaben von BAEYER's konnten in manchen Beziehungen ergänzt, aber im allgemeinen vollständig bestätigt werden. 2. Eine neue isomere Säure wurde nicht aufgefunden. 3. Die konstatierten Thatsachen finden durch die Theorie ihre Erklärung. 4. Ein Paar doppelter Bindungen ist nur dann im Stande, vier Bromatome zu addieren, wenn dieselben nicht direkt miteinander verbunden sind. Die Dihydrosäuren von der Konstitution $\Delta^{1.2}$, $\Delta^{1.5}$ geben nur Dibromide, $\Delta^{1.4}$ u. $\Delta^{2.5}$ geben dagegen Tetrabromide, während die Muconsäure vier Bromatome addiert (**90**. I. 638). 5. Sowohl die Dihydrosäure $\Delta^{1.4}$ (**88**. 779), als auch die Tetrahydrosäuren werden durch Ferricyankalium in alk. Lsg. zu Terephtalsäure oxydiert, durch Permanganat vollständig zerstört; Hexahydrosäure wird von dem Reagens verbrannt. 6. Das Dibromid der $\Delta^{1.4}$-Dihydrosäure (BAEYER) u. die Dibromide der drei übrigen Dihydrosäuren (Vf.) liefern bei Einw. von alkoh. Kali glatt Terephtalsäure, u. lassen sich die Dihydrosäuren in solche einteilen, bei denen die beiden Bromatome der Dibromide durch Entnahme des Wasserstoffes von den benachbarten Kohlenstoffatomen austreten können ($\Delta^{1.4}$- u. $\Delta^{2.5}$-Dihydrosäure), u. solche, wo dies nicht der Fall ist ($\Delta^{1.3}$- u. $\Delta^{1.5}$-Dihydrosäure. Es wird hierbei angenommen, daſs die Bromwasserstoffabspaltung so

dinitroazobenzol (F. 248—250°), welcher Körper mit dem von LERMONTOW (B. 5. 234) erhaltenen (F. 220°) identisch ist. Derselbe liefert mit Basenlsgg. blau gefärbte Salzlsgg., welche durch CO_2 etc. entfärbt werden; ferner wird derselbe leicht zu Dinitroazobenzol oxydiert, selbst der Sauerstoff der Luft oxydiert ihn in alkal. Lsg. zu Körpern vom F. 215—220°. Bei dem Vers., JANOVSKY's Nitroazobenzolnitrolsäure (F. 218°), welche fast dieselben Rkk. wie das Dihydro-p-dinitroazobenzol zeigt, aus p-Dinitroazobenzol mittels wss., gelben Schwefelammoniums nach JANOVSKY's Vorschrift darzustellen, erhielt Vf. ebenfalls Dihydro-p-dinitroazobenzol, womit aber nicht gesagt sein soll, dafs die Nitroazobenzolnitrolsäure nicht existiert. Beim Schütteln von o- oder p-Nitroazobenzol mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte erhält man durch W. aus der Lsg. gelb gefärbte Ndd., welche beim Kochen mit A. oder Eg. Azoxyazobenzole (F. gegen 212°) liefern, welche der Formel:

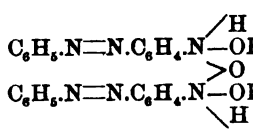


entsprechen dürften, d. h. mit JANOVSKY's Hexaazooxybenzol identisch sind. Sehr wahrscheinlich sind hierbei zunächst Dihydromononitroazobenzole entstanden, u. sind die Prozesse folgendermafsen verlaufen:





Aus solchen Gebilden würden durch Austritt von 2 Mol. W. *Azhydroxyazobenzole* (JANOVSKY's Azonitrolsäuren), durch Austritt von drei Molekülen W. *Azoxyazobenzole* (JANOVSKY's Hexaazooxybenzole), durch Austritt von 1 Mol. W. Verbb. der Formel:



entstehen. Sonstige Eigenschaften der aus o- u. p-Nitroazobenzol erhaltenen Reduktionsprodd.: 1. o-Verb., schrumpft bei 95° unter Dunkelwerden zusammen, l. sich gelb bis gelbbraun; 2. p-Verb., sintert bei 100° zusammen, F. 120—125°, l. sich in Alkalien mit blauer Farbe, wie JANOVSKY's Azobenzol-p-nitrolsäure. Beide Verbb. verhalten sich sowohl wie äufserst schwache Säuren, als auch wie schwache Basen. Nach diesen Unterss. erscheinen LERMONTOW's Dinitrohydrazobenzol als ein Prod. der ersten, u. JANOVSKY's Azonitrolsäuren, sowie die vom Vf. erhaltenen Muttersubstanzen als Produkte der zweiten Reduktionsstufe der Nitrokörper. JANOVSKY's Nitrolsäuren kann man als Dihydroxyhydrazinderivate mit der Gruppe auffassen, die, wie das Hydroxylamin, dadurch, dafs der Stickstoff fünfwertig wird, Platinchlorwasserstoffsäure zu addieren vermögen. Beim Übergange der Nitro- in die Amidogruppe vollziehen sich demnach folgende fünf Reduktionen: 1. Das Nitroradikal geht durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in eine Dihydronitrogruppe über, oder aber es werden zwei Nitrogruppen zweier Moleküle (s. o.) zusammen reduziert. 2. Diese Produkte führen durch weitere Wasserstoffzufuhr zu Dihydrotetrahydroxyazoverbb. mit der Gruppe , die durch Wasserabspaltung zu den drei Anhydriden (s. o.) dieser Reduktionsstufe führen. 3. Azhydroxy- oder Azoxyverbb. werden durch Einw. von zwei Wasserstoffatomen Azokörper. 4. Azokörper werden zu Hydrazoverbb. u. 5. diese durch Spaltung des Mol. Amidoverbb. (Jpr. [2.] **42**. 49—56. 11/6. [3/5.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Alex. Smith, *Desylacetophenon.* Cyankalium wirkt schon in sehr geringen Mengen in wss. oder alkoh. Lsg. kondensierend ein. So entsteht, wenn man gleiche Moleküle Benzoin u. Acetophenon in verd. A. in Ggw. von wenig Cyankalium kocht Desylacetophenon nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH(C_6H_5)(OH) + CH_3.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

Das Desylacetophenon ist eine weifse, bei 126° schm. M.; es läfst sich leicht in Triphenylfurfuran, Triphenylpyrrol u. Triphenylthiophen überführen, bildet ein Mono- u. ein Dihydroxim u. bei der Einw. von 1 Mol. Phenylhydrazin unter Abspaltung von 2 Mol. W. ein Pyridazin, welches durch einen Überschufs von Phenylhydrazin in $\alpha\alpha'\beta$-N-tetraphenylpyrrol übergeführt wird.

Gleichzeitig mit dem Desylacetophenon entsteht in grofser Menge, wahrscheinlich indem das Benzoin als Aldehyd wirkt, nach der Gleichung:

$$3C_6H_5.COH + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{29}H_{22}O_2 + 2H_2O$$

der Körper $C_{29}H_{22}O_2$. Ein diesem analoger, $C_{24}H_{20}O_2$, entsteht bei der Rk. zwischen Aceton u. Benzoin ausschliefslich. (LChS. [5/6.*]; ChN. **61**. 312.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Die Oxydation von Terpentin im Sonnenlicht.* SOBRERO hat 1851 gezeigt, dafs Terpentin in Ggw. von W. u. Sauerstoff im Sonnenlicht in eine krystallinische Substanz $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht. Vf. hat dieselbe auf dem nämlichen Wege dargestellt u. nennt sie *Sobrerol*. Es krystallisiert aus A. in grofsen biegsamen monoklinen Säulen, ist wl. in W., Bzl., Chlf. u. PAe. u. hat F. 150°; die wss. Lsg. schmeckt bitter. Sobrerol geht aus dem KW-stoff. $C_{10}H_{16}$ durch Anlagerung von H_2O_2 hervor u. ist wahrscheinlich ein Glykol. Es ist optisch stark aktiv; das aus französischem Terpentin gewonnene zeigt, in A. gel., Rechtsdrehung von etwa 150°, das aus amerikanischem Terpentin zeigt Linksdrehung von derselben Gröfse. Sobrerol entsteht nur aus den eigentlichen Terpenen, nicht aus den Citrenen. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 geht es in ein Öl über u. dieses ist identisch mit dem von WALLACH u. OTTO (**89**. II. 976) durch Behandlung von Terpentin mit HNO_3 erhaltenen Prod., welches diese Pinol nannten. Die Verb. ist aber kein A. und deshalb zieht Vf. es vor, sie *Sobreron* zu nennen. Wahrscheinlich ist bei der Oxydation von Terpentin, u. auch bei der Rk. von WALLACH u. OTTO Sobrerol das Anfangsprodukt u. dieses geht durch Abgabe von W. in ein Oxyd über, in welchem O zwei benachbarte C-Atome miteinander verkettet. (LChS. [5/6.*]; ChN. **61**. 309—10.) BODLÄNDER.

R. Gaillard Dunwody, *Terpentin.* Bei Unters. von 12 Sorten Terpentinöl zeigten sich grofse Verschiedenheiten von deren Drehungsvermögen von 2,60—36,64° im 200 mm-Rohr vor der Rektifikation u. von 3,90—38,62° nach derselben. D^{15}. variierte von 0,856 bis 0,876 vor u. von 0,851—0,873 nach der Rektifikation. Die Öle begannen zu sieden bei 155—159° u. zeigten einen Endpunkt der Destillation bei 165—170°; bei 160—162° ging das meiste über. Um eine Verfälschung des Terpentinöls mit Petroleum nachzuweifsen, ist die von *Allen* vorgeschlagene Mischung mit Castoröl, mit welchem sich reines Terpenöl in allen Verhältnissen mischt, petroleumhaltiges nicht, nicht ausreichend, da noch Beimengungen von 65% Petroleum nach dieser Probe unentdeckt blieben. Mit reinem Eisessig mischen sich Petroleum u. Terpentinöl in allen Verhältnissen; von einer Mischung aus 99% Eisessig u. 1% W. sind aber um so gröfsere Mengen nötig um petroleumhaltiges Terpentinöl zu lösen, je mehr Petroleum das Öl enthält. So erfordern Mischungen aus:

Petroleum	1	2	3	4	5	7	8	ccm mit
Terpentinöl	9	8	7	6	5	3	2	„ folgende Mengen wss.
Eisessig	40	60	80	110	150	230	270	„ .

Aus den Lsgg. des bei der Dest. des Terpentinöls zurückbleibenden Harzes in

zwei verschiedenen Sorten PAe. wurden zwei reine gut krystallisierte Verbb. erhalten; die eine ist Abietinsäure u. hat F. 131°, die andere enthält 72—72,8% C, 9,75 bis 9,50% H, 18,25—17,70° O u. schm. bei 125—126°. (AmPh. 1890. Juni; PTr. [3.] **1044**. 1062—63.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**. *Über die Destillation von Colophonium im Vakuum.* Wird die Dest. des Colophoniums im Vakuum vorgenommen, so entstehen nicht so viele Körper wie bei Dest. bei gewöhnlichem Druck, sondern hauptsächlich zwei: ein KW-stoff. $C_{20}H_{32}$ u. eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$, bezw. deren Anhydrid $C_{40}H_{58}O_3$. Das Anhydrid entsteht in gröfster Menge; es hat K_{20}.248—250°, dreht in alkoh. Lsg. nach rechts, $\alpha_D = +63°$ u. wird durch Kalilauge gel. Aus der Lsg. fällt Essigsäure eine mit der Sylvinsäure isomere Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ von F. 60,5 bis 62,5°, die *Isosylvinsäure* genannt wird. Das Hauptprodukt der Dest. ist nächst dem Isosylvinsäureanhydrid ein im Vakuum bei 218—220° sdd. KW-stoff. $C_{16}H_{16}$, der wahrscheinlich mit dem von DEVILLE u. RIBAN beschriebenen *Colophen* identisch ist. (B. **23**. 1919—23. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

J. Bishop Tingle, *Die Einwirkung von Äthyloxalat auf Campher.* Campher reagiert mit Äthyloxalat in Ggw. metallisischen Natriums nach der Gleichung:

$$C_8H_{12}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix} + C_2H_5O.CO.CO_2.C_2H_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO.CO_2.C_2H_5\\|\\CO\end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

Das *Äthylcampheroxylat* ist ein bei der Dest. sich zers. Öl. Die bei der Hydrolyse entstehende freie Säure hat F. 88°; sie geht bei Reduktion mit Natriumamalgam in ein bei 75—76° schm. *γ-Lakton* der Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CH(OH).CO\\|\quad\quad|\\C\text{——}O\text{——}\end{matrix}$ über. Das Äthylcampheroxylat bildet mit Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon, F. 187—188°, mit Hydroxylamin eine bei 193° schm. Verb. u. mit Anilin *Oxanilid*. (LChS. [5/6.*]; ChN. **61**. 309.) BODLÄNDER.

Wl. Markownikow, *Untersuchungen aus der Reihe der Naphtene oder Polymethylene.* Seit Veröffentlichung der Arbeiten des Vf's. u. WL. OGLOBLIN's über kaukasisches Naphta erschienen von Zeit zu Zeit aus deren Laboratorium kurze, auf denselben Gegenstand bezügliche Notizen. Die Unterss. werden noch fortgesetzt, schlugen aber zum Teil eine andere Richtung ein, insofern es sich gegenwärtig weniger um die Unterss. des Erdöles, als der Klasse der Naphtene handelt. Die Forts. dieser Unterss. erstreckt sich indessen nicht blofs speziell auf die Naphtene u. die daraus darstellbaren Abkömmlinge, sondern auch auf solche Substanzen, welche damit sonst in engerem oder weiterem genetischen Zusammenhange stehen. KONOWALOW's Unters. der Nononaphtenderivate ist die erste, hierher gehörige Arbeit. Auf die gegenseitigen Beziehungen zwischen Naphtenen, Homologen des Hexahydrobenzols u. Hexamethylens wurde schon von verschiedener Seite aufmerksam gemacht. Theoretisch ist zunächst nur ein gesättigter Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, mit geschlossenem Ringe zu erwarten, u. wären Hexanaphten, Hexahydrobenzol u. Hexamethylen als identisch zu denken. Indessen läfst hier die Erfahrung die Existenz isomerer Verbb. zu. So wäre für die Honigsteinsäure als Benzolhexacarbonsäure blofs ein Hexahydroprodukt, $C_6H_6(CO_2H)_6$, anzunehmen, u. doch sind zwei bekannt. Indessen darf man heute die Bindung im Hexamethylen, Hexahydrobenzol u. Hexanaphten als identisch betrachten. Alle drei sind sehr wenig bekannt. WREDEN's Hexahydrobenzol darf man schwerlich als rein annehmen, u. auch das vom Vf. u. SPADI beschriebene Hexanaphten hat sich als Gemenge erwiesen, während Hexamethylen noch nicht dargestellt wurde. Aber die Identität ihrer Abkömmlinge ist nachweisbar. Nach allem zu schliefsen, ist Oktonaphten Hexahydrometaxylol, Isooktonaphten die Paraverb., u. Nononaphten (nach KONOWALOW's Unters.) ist wahrscheinlich Hexahydropseudocumol. So wären also die

Naphtene mit dem C_6-Kerne identisch mit den gesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, was natürlich die Existenzmöglichkeit isomerer Kohlenwasserstoffe mit anderen Kernen nicht ausschließt. Vf. wird fortan unter Naphtenen oder *Naphtenen im engeren Sinne* nur C_6H_{12} u. dessen durch Substitution von Wasserstoff mit Radikalen C_nH_{2n+1} entstandene Homologe verstehen. Was das Hexahydrobenzol u. Hexamethylen anbelangt, so ist die Identität von deren Derivaten aus der Unters. der Derivate des Succinylbernsteinsäureäthers ersichtlich. Aber außer dem Hexamethylenkerne können noch weitere mit mehr oder weniger als sechs Atomen Kohlenstoff bestehen. Tri- u. Pentamethylen sind bereits in freiem Zustande bekannt u. in Form von Carbonderivaten auch Hexamethylen u. Tetramethylen. Vom Suberon ausgehend, hat Vf. Heptamethylen dargestellt. Alle diese Kohlenwasserstoffe müssen ihrer analogen Konstitution gemäfs auch analoge Eigenschaften haben. Ob sie mit Hexamethylen zusammen in Naphta vorkommen, soll erst gezeigt werden, aber immerhin kann man sie als *Naphtene im allgemeinen* bezeichnen, insofern man darunter Polymethylene versteht. Bei den längst bekannten Beziehungen der Terpene zu aromatischen Kohlenwasserstoffen u. der Möglichkeit, von Terpenen u. ihren Derivaten zu den Naphtenen zu gelangen (ORLOFF), können die Terpene als eine dritte isologe, den Naphtenen entsprechende Reihe C_nH_{2n-4} betrachtet werden, während die zweite Reihe die Naphtylene C_nH_{2n-2} bilden. Natürlich präsentieren sich dann alle Derivate der sogen. vieratomigen Terpene als Naphtenderivate; Terpin z. B. wird nichts weiter sein, als der Glykol eines der Dekanaphtene: $C_{10}H_{18}(OH)_2$ u. die Derivate der zweiatomigen Terpene werden sich auf Dekanaphtylene beziehen lassen. Vf. lenkt noch die Aufmerksamkeit auf die Beziehungen zwischen der Zus. der Naphtenkohlenwasserstoffe u. ihren Siedetemperaturen:

C_5H_{12} 37°	C_6H_{14} 69°	C_7H_{16} 100°
Normalpentan	-hexan	-heptan
C_5H_{10} 35°	C_6H_{12} 69°	C_7H_{14} 98°—100°
Pentamethylen	Hexamethylen	Heptamethylen
$C_5H_9CH_3$ 70—71°		$C_6H_{11}CH_3$ 97°
Methylpentamethylen		Hexahydrotoluol
$C_6H_{10}(CH_3)_2$ 123—124°		$C_6H_{10}(C_2H_{10})(CH_3)$ 150—152°
p-Isooktonaphten		o-Methyläthylhexamethylen
$C_5H_8(C_2H_5)(CH_3)$ 124°		$C_7H_{12}(CH_3)_2$ 150—152°
o-Methyläthylpentamethylen		o-Dimethylheptamethylen.

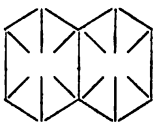
Die Unters. der Kohlenwasserstoffe aus dem kaukasischen Naphta hat ebenfalls ergeben, daſs bei vielen derselben der F. mit dem der C_nH_{2n+2} zusammenfällt. Für Beurteilung der Dichteverhältnisse giebt es fast keine Daten; vergleicht man aber die D. des Hexahydrotoluols D^0_0. 0,772 u. die des Heptamethylens D^0_0. 0,7791, so sieht man, daſs sie recht nahe liegen. (Ž. **22**. I. 275—79. 5[17]/2. Moskau. Univ.-Laborat.) JANEČEK.

Henry E. Armstrong, *Die Struktur ringförmiger Kohlenwasserstoffe.* Die KEKULÉ'sche Benzolformel ist zwar allen anderen überlegen, unterliegt aber den Einwänden, daſs sie die Existenz zweier o- u. zweier m-Diderivate fordert und daſs nach ihr im Bzl. drei Kohlenstoffpaare in derselben Art gebunden sind wie im Äthylen. Bei der zentrischen Formel, wie sie von BAEYER u. von dem Vf. (vgl. auch BAMBERGER **90**. I. 823) vorgeschlagen wurde, stellt sich Bzl. als eine symmetrische Gruppierung dar, von der nur drei Diderivate abgeleitet werden können. Gegen die kreuzförmige Bindung, wie sie z. B. in der CLAUS'schen Benzolformel angenommen ist, sprechen das Verhalten der Hydroterephtalsäuren, des Chinons und des Anthra-

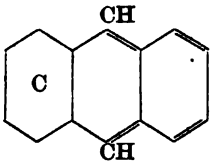
cens und die Untersuchungen KEKULÉ's über die Konstitution des Pyridins. Nach des Vf's Ansichten wirken die centrischen Affinitäten nach einem inneren Kreise, nicht nach dem Mittelpunkt, und die Kohlenstoffatome besitzen gewisse Eigentümlichkeiten, die eine solche Wirkung ermöglichen. Benzol wird dann durch einen doppelten Ring dargestellt; in Additionsprodukten desselben ist der innere Ring gelöst und die benachbarten Kohlenstoffatome binden sich dann wie im Äthylen, sind ungesättigt.

Für das Naphtalin schlägt Vf. das Symbol I vor, bei welchem die ungewöhnliche Annahme gemacht ist, daſs eine Affinität nach zwei Richtungen wirkt, in dem die zwei beiden Ringen gemeinsamen C-Atome in beiden Ringen wirken. Es wird hierbei verständlich, wieso ein Radikal in dem einen Kern einen Einfluſs auf ein Radikal in dem anderen Kern ausübt.

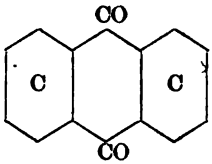
I



II

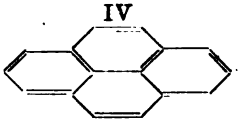


III



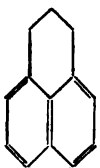
Dem Anthracen wurde bisher eine symmetrische Struktur zugeschrieben; nach dem Vf. kommt ihm die Formel II zu, in welchem der mit C bezeichnete Kern der centrische Benzolkern ist. Das Anthrachinon (Formel III) ist symmetrisch und enthält zwei centrische Benzolkerne. Das Phenanthren besteht aus zwei seitlichen centrischen Kernen u. die beiden „verfügbaren" C-Atome haben Äthylenbindung. In noch höherem Grade als das Anthracen zeigt das Pyren ein Verhalten, daſs man in ihm eine der KEKULÉ'schen Benzolformel entsprechende Äthylenbindung der C-Atome annehmen kann; es hat wahrscheinlich die Formel IV.

IV



In der Diskussion verteidigt Vf. seine Ansichten gegen Einwände von JAPP, RAMSAY u. CROMPTON. (LChS. [5/6.*]; ChN. **61**. 310—11.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff, *Über die Einwirkung von Methylchlorid auf Naphtalin und die Konstitution des aus Carminsäure gewonnenen Kohlenwasserstoffes* $C_{10}H_{12}$. In der Absicht, Methylnaphtalin darzustellen, leitete Vf. durch Naphtalin u. Aluminiumchlorid, welche bis zum F. des ersteren erwärmt wurden, Chlormethyl. Aus dem Reaktionsprod. wurde nach dem Auswaschen u. Trocknen durch fraktionierte Destillation ein bei 179 bis 181° schm. Körper erhalten, der nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und den übrigen Eigenschaften identisch erscheint mit dem von LIEBERMANN u. DORP (A. **163**. 122) aus Ruficoccin, von FÜRTH (B. **16**. 2171) aus Carmin erhaltenem KW-stoff $C_{16}H_{12}$. Demselben kommt nach seiner hier geschilderten Entstehungsweise wahrscheinlich die nebenstehende Formel zu. Unerklärt bleibt das Schicksal der acht Wasserstoffatome die bei der Entstehung des KW-stoffes frei werden:



$$C_{10}H_8 + 6CH_3Cl = 6HCl + C_{16}H_{12} + 8H.$$

(B. **23**. 1905—8. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff, *Über einige Azofarbstoffe aus α-Nuphtylamin, Dimethylanilin und α-Oxynaphtoësäure.* Durch Diazotieren von α-Naphtylamin u. Kombinieren der in der Kälte filtrierten Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von Dimethylanilin wurde *Dimethylamidobenzol-α-azonaphtalin*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N_2C_{10}H_7$, dargestellt, ein in k. W. unl., in

w. W., A. u. Ä. wl., in Chlf. u. Aceton ll. Körper von braunroter Farbe, der nach Behandlung mit Schwefelsäure Sulfosäuren giebt, die je nach der Temperatur bei der die H_2SO_4 einwirkt, Seide u. Wolle gelb, orange oder rein braun färben. — Läfst man eine k. Lsg. von Diazonaphtalinchlorid in dünnem Strahle in eine k. Lsg. der α-Oxynaphtoësäure in Natriumcarbonat einfliefsen, so erhält man das Natriumsalz der *α-Naphtylazo-α-oxynaphtoësäure*, $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_5<^{OH}_{COOH}$. Die Säure bildet goldglänzende Blättchen die bei 198° unter Zers. schm., in k. W. unl., in h. W. wl., in Ä., Bzl., Chlf. swl., in PAe. u. h. A. l., in Eg. u. Aceton ll. sind. Das saure Natronsalz färbt ungebeizte Baumwolle nicht, Wolle feurig-orangegelb. (B. **23**. 1908—11. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff, *Über die Sulfurierung von Anilin und Naphtylamin mit primären Kaliumsulfat.* Es sollte versucht werden, ob bei Anwendung von Kaliumdisulfat die Sulfurierung leichter erfolge als durch freie Säure. Durch Erhitzen von Anilin mit Kaliumdisulfat im Ölbade auf 200—240° wurde Sulfanilsäure in Mengen von 8—19% der theoretischen Ausbeute erhalten. Vom α-Naphtylamin wurden auf demselben Wege 5—18% vom β-Naphtylamin 60% der theoretischen Menge an Sulfosäure erhalten. Bessere Ausbeuten ergab auch für α-Naphtylamin ein Verfahren, nach welchem 1 Tl. desselben mit 3 Tln. Kaliumdisulfat fein gepulvert u. innig vermischt durch Pressen mit h. Platten zu Kuchen geformt wurden. Diese wurden 3 Stunden auf 200° erhitzt und lieferten 50% Monosulfosäure. (B. **23**. 1912—14. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

R. Meldola und **F. Hughes**, *Ein drittes Naphtochinon.* (JCh. **57**. 631—34. — C. **90**. II. 147.) ARENDT.

G. K. Decker, *Über das Verhalten einiger Chinolinabkömmlinge zu Jodmethyl.* Vf. führt einige Fälle von Indifferentismus tertiärer Amine gegen Jodmethyl an, wie sie von ihm bei vorläufigen Vers. über die Einw. von Jodmethyl auf Substitutionsprodd. des Chinolins erhalten wurden. An den Beispielen des o-Methyl-α-nitrochinolins u. o-p-Dimethylchinolins wird gezeigt, dafs die Ortholage der NO_2-Gruppe im Gegensatze zu CLAUS's Annahme den Indifferentismus gegen Jodmethyl nicht bedingt. Ferner wird mit Rücksicht auf die Arbeiten von VIS gezeigt, dafs Chinoline, welche in der Ortholage Wasserstoff haben, ebenfalls indifferent gegen CH_3J sein können. (Sitzungsprot. der chem. Sektion des 8. russ. Naturf.- u. Ärztekongr. 6/1*.; Ž. **23**. I. 82.) JANEČEK.

A. W. Gerrard u. **W. H. Symons**, *Ulexin und Cytisin.* KOBERT glaubt eine grofse Ähnlichkeit zwischen Cytisin, dem Alkaloid von C. Laburnum u. Ulexin dem von den Vff. (**89**. II. 257) untersuchten Alkaloid von Ulex europaeus gefunden zu haben u. hält es für möglich, dafs beide identisch ist. In Wirklichkeit zeigen sie aber grofse Verschiedenheiten; denn Cytisin von der Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ ist an der Luft beständig, Ulexin, $C_{11}H_{14}N_2O$, ist stark hygroskopisch. Das erstere sublimiert vollständig u. bildet dabei glänzende Krystalle, das andere sublimiert an der Luft nur unter Zers. u. im Vakuum noch bei 225° nicht. Dieses ist in Chlf. wl., jenes darin ll. Ulexin u. Cytisin haben viele Eigenschaften unter sich, aber auch mit Eserin u. Sparteïn, Alkaloiden aus derselben natürlichen Pflanzenordnung, gemeinsam. In der prozentischen Zus. stehen sie dem Pyridin, Nikotin u. dem Pilocarpin nahe u. die genannten 7 Körper bilden eine Reihe, in der die physiologische Wirkung mit fallendem %-Gehalt an C zunimmt und die Beständigkeit mit dem Atomgewicht abnimmt. (PTr. [3.] **1042**. 1017. 14/6. London.) BODLÄNDER.

Oechsner de Coninck, *Ptomaïne.* Vf. hat vor mehreren Jahren (**88**. 550. 972) zwei neue Ptomaïne der Pyridinreihe entdeckt u. von dem einen, $C_8H_{11}N$, später (**89**. I. 677) auch die Oxydationsprodd. beschrieben. Seine jetzige Mitteilung bezieht

sich auf das zweite Ptomaïn $C_{10}H_{15}N$, welches in reinem Zustande eine schwach gelbliche, klebrige Fl. von angenehmem Geruche darstellt, die in W. wl., ll. in A., Ä. u. Aceton ist. K. unter anfangender Zers. 230°, im H-Strome bestimmt. Das Ptomaïn oxydiert sich sehr leicht, wird braun u. verwandelt sich in ein in Säuren l. dickes Harz, dessen Zus. nicht bestimmt werden konnte. Es zieht die CO_2 der Atmosphäre nicht an. Das Chlorhydrat $C_{10}H_{15}N.HCl$ wird dargestellt durch rasche Sättigung des Ptomaïns mit HCl u. Eindampfen im luftleeren Raume. Das Salz krystallisiert in einigen Tagen, färbt sich aber sofort rosenrot, wenn etwas Luft zutritt, später rot u. endlich braun. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet ein tiefrotes Pulver, unl. in k. W., ll. in h. W., zers. durch sd. W. An feuchter Luft verliert es HCl u. oxydiert sich teilweise. In trockener Luft haltbar. (Cr. **110**. 1339—41. [23/6.*].) SACHSSE.

F. W. Semmler, *Chemische Untersuchungen über Muskatnusöl und Muskatblütenöl (Macisöl I).* Das *Muskatnusöl* (von SCHIMMEL & Co.) hatte D^{15}.0,8611, eine zum Molekulargewicht 138 führende DD. u. eine der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechende Zus., es besteht aus mehreren Terpenen die noch weiter untersucht werden. Das *Macisöl* (Muscatblütenöl) wurde durch fraktionierte Dest. im Vakuum in drei Anteile zerlegt, deren erster (5,3% des Öles) der bis 70° bei 10 mm überging, mit dem Muskatnusöl übereinstimmte. Der von 70—114° sdd. Anteil (15% des Öles) hat D^{12}.0,9131, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und enthält das Myristicol von WRIGHT. Der bei 114° nicht sdd. Rest des Macisöls gab mit Eisenchlorid smaragdgrüne Färbung; da es somit wahrscheinlich war, daſs ein Phenol zugegen ist, so wurde versucht, dieses durch Behandlung mit Natrium im Vakuum zurückzuhalten. In der That gelang es dabei ein Stearopten durch Dest. rein abzuscheiden. Dasselbe geht unter 10 mm Druck bei 142—149° über; es hat den Geruch der Muskatblüten, giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion, hat D^{15}.1,1501, F. 30,25° u. kann geschmolzen weit unter diese Temperatur abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Die Zus. entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_3$ u. die DD.-Bestimmung nach VICTOR MEYER in Stickstoff bestätigte diese Formel. Vf. nennt das Stearopten *Myristicin*; es läſst sich durch fraktionierte Dest. nicht weiter zerlegen. Da es gelang denselben Körper auch durch Abkühlung bis —17° aus dem Macisöl darzustellen, so muſs es in demselben enthalten u. nicht erst durch die Einw. des Natriums daraus entstanden sein. Mit Brom giebt das Myristicin ein Additionsprodukt $C_{12}H_{14}Br_2O_3$, einen aus PAe. in schneeweiſsen Krystallaggregaten anschieſsenden bei 105° schm. Körper. Wahrscheinlich ist das Myristicin ein Benzolderivat mit ungesättigter Seitenkette. — Neben dem Myristicin enthält das Macisöl ein Phenol u. andere noch nicht näher bestimmte Körper. (B. **23**. 1803—10. 18/6. Greifswald.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. de Jager, *Wirkungsart der ungeformten Fermente.* Vf. vergleicht etwa diese Fermente mit den früher sogen. imponderablen Stoffen. Kein Mensch nennt jetzt mehr Magnet einen Stoff, sondern Eisen mit einem eigenartigen Bewegungszustande seiner Moleküle. Wie beinahe nur allein Eisen magnetisch werden kann, ebenso können möglicherweise nur bestimmte Stoffe fermentative Eigenschaften bekommen. Aber ebensowenig wie magnetisches Eisen ein anderer Stoff geworden ist, ebensowenig brauchen Enzyme bestimmte Stoffe zu sein. Ein Magnet wird gewöhnliches Eisen, wenn man mit einem Hammer darauf schlägt, oder wenn er erhitzt wird. Erhitzen zerstört auch die Wirksamkeit der Enzyme, aber man weiſs nicht, ob dabei auch chemische Umsetzungen stattfinden. Wie es beim Magneten thatsächlich der Fall ist, so wird auch der Schwingungszustand der Enzymmoleküle um so leichter ge-

ändert, je beweglicher dieselben sind. Eine Pepsinlösung wird durch Erwärmen bis 70° unwirksam gemacht, während völlig trockenes Pepsin ohne Schaden auf 120 bis 160° erhitzt werden kann. Die Enzyme wirken dadurch, daſs sie den Schwingungszustand ihrer Moleküle auf andere Körper übertragen, wofür man in den Unterss. von Fick (**89**. II. 456) Stützen findet. Auch bei des Vf. Verss. war die Diffusion der Enzyme gänzlich ausgeschlossen. Aus einem Schweinepankreas wurden etwa erbsengroſse Stückchen herausgeschnitten u. durch Eintauchen in Glycerin u. Abspülen mit W. vom Ferment gereinigt, dennoch brachten diese Stückchen nach sekundenlangem Eintauchen in Stärkelösung Fermentwirkung hervor. Auch Fll., welche Enzyme nicht l., können Fermentwirkung übertragen. Vf. benutzte dazu Ä., welcher auf Stärkelösung geschichtet wurde. Dann wurde das Pankreasstückchen in dem Ä. aufgehängt, so daſs es die Stärkelösung nicht berühren konnte. Nach 24 Stunden war die Stärke in Zucker umgewandelt. Der abgeheberte Ä. wirkte nicht diastatisch, ebensowenig sein Rückstand. Wenn aber Pankreas in Ä. aufgehängt u. nach Beseitigung desselben der Ä. über Stärkelösung gegossen wurde, so fand Zuckerbildung statt. Es ist möglich, daſs der Ä. diastatische Wirkung annimmt, dieselbe aber sogleich an die untere Fl. übergiebt. Wo diese fehlt, behält er seine Wirksamkeit. Vf. untersuchte endlich, ob Luft die Fermentwirkung zu übertragen im stande ist. Er umgab ein Stückchen Pankreas oben mit einem kleinen Kegel von Filtrierpapier, um das Abtropfen von Fl. zu verhindern u. brachte es so nahe als möglich oberhalb einer Stärkelösung. Nach 24stündigem Verweilen im Brutschranke war Zucker anwesend. Vf. glaubt annehmen zu können, daſs wirklich Pankreas Stärke in Zucker umwandelt, ohne damit in Berührung zu sein. (VAr. **121**. 182—87.) Sachsse.

Henry E. Armstrong, *Die Terminologie der Hydrolyse, insbesondere, soweit sie durch „Fermente" beeinfluſst wird.* Als Gärung sollen alle Prozesse bezeichnet werden, die durch Thätigkeit des Protoplasmas bewirkt werden. Die Gärungserreger sind in unorganisierte u. organisierte Fermente einzuteilen; die ersteren können auch als Enzyme bezeichnet werden u. der durch sie eingeleitete Prozeſs als Enzymosis. Von den Enzymen, die durch die Thätigkeit lebenden Protoplasmas gebildet werden, sind die Agentien zu unterscheiden, welche, wie die Mineralsäuren, ähnlich wirken. Zerfall einer Verb. unter Wasseraufnahme ist Hydrolyse, das Agens, welches den Zerfall bewirkt, ist ein Hydrolyst, die hydrolysierte Substanz ein Hydrolyt. Ein Enzym, welches Stärke, Eiweiſs, Fette spaltet, ist ein Amylo-, Proteïd-, Glyceridhydrolyst. Körper, die Gerinnung, Coagulierung etc. bewirken, sollen thrombogene Enzyme oder Thrombogene genannt werden. (JCh. **57**. 528—31.) Bodländer.

Hugo Eckenroth, *Die Mikroorganismen im Dienste der Gärungsindustrie.* Der Inhalt des Artikels ist referierend. Vf. bespricht die bekannten Arbeiten über Hefereinkultur etc. (PZtg. **35**. 393—95. 29/6.) Sachsse.

A. Rommier, *Darstellung von Weinhefen.* Vf. beschreibt ausführlich das Verfahren, durch welches er die zu seinen Verss. (**90**. II. 181) benutzten Weinhefen dargestellt u. reingezüchtet hat. (Cr. **110**. 1341—43. [13/6.*].) Sachsse.

Johannes Neumayer, *Wirkung der Hefearten auf den tierischen und menschlichen Organismus.* Sämtliche Hefearten sind sehr widerstandsfähig gegen alle Verdauungssäfte u. können den ganzen Verdauungskanal passieren, ohne dabei getötet zu werden, oder ihr Gärungsvermögen einzubüſsen. Sie können ohne jeden Schaden in groſser Menge genossen werden, wenn dabei jede Zufuhr einer vergärbaren Substanz vermieden wird, andernfalls ist ein Magendarmkatarrh zu erwarten. Das schädigende Moment sind weder die Hefearten noch ihre Stoffwechselprodukte, sondern abnorme Gärungsprodukte, deren Bildung durch die hohe Temperatur des Körpers veranlaſst wird, u. die sämtlichen Hefearten, sowohl den Kulturhefen als den wilden

Hefearten zukommt. Verläuft die Gärung bei niederer Temperatur, so vermag keine Hefeart diese schädlichen Produkte zu bilden, oder wenigstens nicht in schädlicher Menge. Subkutan Tieren injiziert, verhalten sich alle Hefearten vollkommen ähnlich, indem sie niemals aktiv schädigend wirken u. die Hefezellen immer sehr bald der Vernichtung anheimfallen. (Inaug.-Diss. München. Hygienisch. Inst.; ChZRep. **14.** 193. 5/7.) SACHSSE.

R. Lépine u. **Barral**, *Zuckerzersetzendes Ferment im Blute und im Chylus* (vgl. **90.** I. 914). 10 g Blut wurden beim Austritte aus dem Gefäfse in 40 g einer wässerigen, 0,5%igen Glykoselösung mit $^1/_{1000}$ Thymol aufgefangen u. sofort in einer Probe der Fl. der Zucker bestimmt. Bei Wiederholung der Bestimmung, nachdem die Fl. eine Stunde lang bei 41° gehalten worden war, zeigte sich mit dem Blute eines gesunden Hundes ein Zuckerverlust von 4—6%, mit dem Blute eines durch Entfernung des Pankreas, oder durch Einführung von Phloridzin diabetisch gemachten Hundes, war der Verlust Null. Derselbe Vers. mit Chylus wiederholt, ergiebt ungefähr den doppelten Verlust. Ohne dem Blute Zucker zuzusetzen, kann man seine zuckerzersetzende Kraft finden, wenn man bestimmt, wie viel Zucker in einer bestimmten Zeit verloren geht. Das Vorhandensein des zuckerzersetzenden Ferments macht eine Modifikation der Methode erforderlich. Wenn man zwei Blutproben nimmt u. in der ersten den Zucker nach der Methode von CL. BERNARD bestimmt, in der zweiten nach vorgängigem Erhitzen des Na-Sulfats auf 80°, so findet man konstant, wenn es sich nicht um diabetisches Blut handelt, in der zweiten Probe mindestens 5% mehr Zucker. Vff. empfehlen daher das Sulfat immer auf diese Temperatur zu erwärmen u. das Blut tropfenweise auf das in seinem Krystallwasser geschmolzene Salz zu bringen. Unter gleichen Umständen verliert sich selbst überlassenes normales Blut viel mehr Zucker als diabetisches Blut. CO_2 übt auf diesen Vorgang einen verzögernden Einfluſs aus. (Cr. **110.** 1314—16. [23/6.*].) SACHSSE.

O. Hewelke, *Beiträge zur Kenntnis des Fluornatriums* Vf. arbeitete mit NaFl von ausgesprochener alk. Rk.; seine Unterss. über die antifermentative Wirkung des Salzes betreffen den Gärungspilz u. die alk. Fermentation des Harnes. Die Torula cerevisae entwickelt sich nicht bei Ggw. von 1 : 100 bis 300 Fluornatrium; bei 1 : 600 bis 3000 läſst sich noch eine deutliche Verschiebung der Fermentation beobachten u. der hemmende Einfluſs zeigt sich noch, obwohl in geringem Grade, bei 1 : 4000. Während im Kontrollharn die Zers. am 3—5 Tage begann, blieb bei Ggw. von 1 : 2000 NaFl die saure Rk. 14—15 Tage, bei 1 : 600 60 Tage, bei 1 : 100 über einen Monat bestehen. Analog verhielt sich auch das Fortschreiten der Harnstoffzersetzung. Die Fäulnis von Blut, Transsudaten etc. wird schon durch 1 : 80, 1 : 160 längere Zeit aufgehalten u. der üble Geruch wird erst nach einigen Wochen bemerkbar, sogar noch bei 1 : 640 konnte man eine Verzögerung der Fäulnis beobachten. Von Bakterien entwickelten sich weder pathogene, noch nicht pathogene Arten auf Nährböden mit 1 : 150—200 NaFl; selbst bei 1 : 300 findet noch evidente Hemmung der Entwickelung statt, die sich bis 1 : 400—600 verfolgen läſst. Einige Parasiten zeigten dabei eine gröſsere Empfindlichkeit, als andere, so z. B. blieben Staphylok. aur. u. Bac. anthracis sogar bei 1 : 300 steril; im allgemeinen zeigten sich die pathogenen Bakterien empfindlicher.

Das Fluornatrium bewirkt, soweit die wenigen Verss. des Vf.s bewiesen, keinen hemmenden Einfluſs auf den Stoffwechsel. (DMW. **16.** 477—78. 29/5. Warschau.) PROSKAUER.

Thomas Carnelley u. **W. Frew**, *Die relative antiseptische Wirkung isomerer organischer Verbindungen.* Die Wirkung von Diderivaten des Benzols auf Mikroorganismen der Luft wurde hauptsächlich untersucht. p-Verbb. erwiesen sich im allgemeinen als stärker antiseptisch als die entsprechenden o- u. m-Verbb. Verbb.,

welche die Carboxylgruppe enthalten, sind vergleichsweise schwache, während Phenole u. Nitroverbb. starke Antiseptica sind. p-Nitrophenol ist abgesehen vom α-Naphtol die wirksamste aller untersuchten Verbb. Diese Resultate stehen mit den von Wolcott Gibbs u. Hare (**90**. I. 180) über die Giftigkeit dieser Verbb. an Hunden erhaltenen im Einklange. (LChS. [15/5.*]; ChN. **61**. 286). Bodländer.

Theobald Smith, *Gärungskölbchen in der Bakteriologie.* Um die Gasbildung durch Bakterien zu studieren, empfiehlt Vf. ein Gärungskölbchen, welches die Konstruktion des von Einhorn für die Harnunters. auf Zucker konstruierten besitzt. Das Kölbchen wird so gehandhabt wie ein ordinäres Reagierglas. Nachdem die Öffnung mit Watte versehen worden ist, wird es sterilisiert, dann *b* und *c* gefüllt und aufrechtstehend im strömenden Dampf erhitzt. Die nach jedesmaligem Erhitzen ausgetriebene Luft, welche sich im oberen Teile von *C* ansammelt, kann man durch sanftes Neigen des Kölbchens austreten lassen. Dieses Kölbchen gestattet einmal durch geeignete Anlegung von Kulturen abligat aërobe von fakultativ anaëroben Bakterien zu unterscheiden, wenn die zu untersuchenden Bakterien beweglich sind. Alsdann kann man beobachten, wie auf Zucker enthaltendem Nährboden Typhusbacillen keine Gasbildung geben, wogegen Bacillen der Cholera, Schweinepest u. a. Gas entwickeln. Durch folgenden Vers. kann man sich über die Natur des Gases orientieren. Man füllt den offenen Schenkel des Kölbchens, in dem z. B. eine alte Cholerakultur sich befand, mit NaHO oder Kalkmilch und läfst diese in den geschlossenen Schenkel treten; es tritt zum Teil Absorption des Gases ein. Das übrigbleibende Gas in den offenen Schenkel befördert, verbrennt beim Nähern einer Flamme mit schwachem Schall. Es besteht demnach das Gas aus CO_2 u. H. Schliefslich lassen sich auch im Apparate Reduktionswirkk. von Bakterien demonstrieren. (CBk. **7**. 502—6. Washington. Lab. Bur. of Anim. Justusberg.) Proskauer.

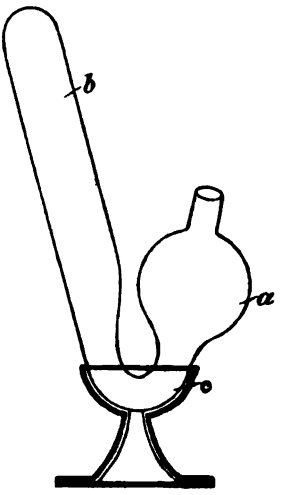


Fig. 25.

R. J. Petri, *Über die Widerstandsfähigkeit der Bakterien des Schweinerotlaufes in Reinkulturen u. im Fleisch rotlaufkranker Schweine gegen Kochen, Braten, Salzen, Einpökeln und Räuchern.* Die Stäbchen des Schweinrotlaufes konnten in Reinkulturen meist schon durch ein 5 Minuten langes Erhitzen auf 55° abgetötet werden; in einigen Fällen hielten sie jedoch eine Temperatur von 70° ebenso lange aus. Bei dem üblichen Kochen, Schmoren und Braten drang die Wärme in gröfsere Fleischstücke sehr ungleichmäfsig und langsam ein, selbst wenn die Zeit dieser Erhitzung bis auf 4 Stunden ausgedehnt wurde. Die Knochen schienen die Wärme schneller in die Tiefe zu leiten, als die Weichteile. In mehr als etwa 1 kg schweren Fleischstücken von rotlaufkranken Schweinen gelang es durch das übliche Kochen, Schmoren u. Braten nicht mit Sicherheit alle, auch in der Tiefe oder im Knochenmark befindlichen, Rotlaufstäbchen abzutöten. Durch $2^1/_2$stünd. Kochen von Fleischstücken von obigem Gewicht liefs sich dies jedoch mit hinreichender Sicherheit erzielen, während von eben so langem Schmoren und Braten das Gleiche nicht gilt. Die für das Salzen u. Pökeln des Fleisches üblichen Stoffe (NaCl, KNO_3 u. Zucker) setzten in konz. wss. Lsg. die Keimfähigkeit der Rotlaufbacillen in Reinkulturen nur sehr wenig und langsam herab, so dafs erst nach etwa 4wöchentl. Einw. die Abtötung zu stande kam. Etwas energischer wirkten die mit Eiweifs u. anderen aus dem Fleische

UNIVERSITY

selbst herstammenden Stoffen beladenen Pökellaken auf die genannten Bakterien ein. Schon nach etwa 8 Tagen erfolgte die Abtötung. Im Fleisch rotlaufkranker Schweine war nach 1 monatlichem Einsalzen der Infektionsstoff noch ungeschwächt vorhanden. In eingepökeltem, mit Lake zugedecktem Fleisch hielt sich das Rotlaufgift mehrere Monate ungeschwächt wirksam; erst nach dieser Zeit trat eine geringe Abschwächung desselben ein, und selbst nach 6 Monaten waren virulente Rotlaufbacillen in dem Pökelfleisch vorhanden. Nachdem das 1 Monat lang gesalzene oder gepökelte Fleisch 14 Tage lang gründlich geräuchert war, erwiesen sich in den frisch aus dem Rauch kommenden Stücken die Rotlaufbacillen als noch ungeschwächt. Erst während des weiteren Aufbewahrens des Fleisches schienen sie ihre Gefährlichkeit allmählich zu verlieren. Nach $^1/_4$ Jahr konnten in einem geräucherten Schinken noch virulente Rotlaufbacillen nachgewiesen werden. Auch im Knochenmark blieben die Bacillen sehr lange am Leben; erst $^1/_2$ Jahr nach dem Räuchern schienen sie in den Fleischstücken abgestorben zu sein. Zu erwähnen ist noch, dafs es dem Vf. gelang, durch Verfüttern von Fleisch, Speck etc. rotlaufkranker Schweine die Seuche auf Mäuse zu übertragen, dafs dies jedoch, besonders bei Verfütterung von Speck, nicht immer geschah. Fütterungsversuche an Schweinen ergaben negative Resultate. Bemerkenswert ist ferner noch die weitere bei diesen Verss. mehrfach beobachtete Thatsache, dafs auch beim Rotlauf, in ähnlicher Weise, wie bei Tuberkulose, Rotz u. a. Bakterienkrankheiten, der Nachweis der spezifischen Stäbchen im Blut u. in den Organen der daran gestorbenen Tieren durch das Mikroskop u. auch durch das Plattenverfahren nicht gelang, während die Weiterimpfung auf frische Tiere zum Ziele führte. (AGes. *6*. 266—93.) PROSKAUER.

L. Selitrenny, *Über die Zersetzung des Leimes durch anaërobe Spaltpilze.* Im Anschlufs an die Arbeit von NENCKI wurden 800 g reinster Gelatine mit dem Bac. liquefac. magnus zur Vergärung gebracht. Unter Luftabschlufs bildete sich dabei eine erhebliche Menge von Phenylpropionsäure, dagegen konnten keine weiteren Spaltungsprodukte aus der Reihe der aromatischen Substanzen aufser Spuren von Oxysäuren, die auf Verunreinigungen des Leimes zurückzuführen waren, aufgefunden werden. Ebenso wie das Eiweifs lieferte auch der Leim Methylmerkaptan. — In einem zweiten Vers. wurden Rauschbrandbacillensporen benutzt; es drangen aber durch einen Zufall Luft und verschiedene Bakterienformen ein; hier fand sich neben Phenylpropionsäure auch Phenylessigsäure vor. Auch im Leimpepton steckt noch eine erhebliche Menge aromatischer Substanz, die bei der Oxydation desselben mit $KMnO_4$ als Benzoësäure auftrat. Vf. schätzt die im Leim enthaltene Phenylamidopropionsäure auf 2—3%. Bei beiden Verss. ergaben sich ferner ansehnliche Mengen von Glykokoll. Der Mangel der Oxygruppe u. der Skatolgruppe charakterisiert den Leim gegenüber dem Eiweifs, dazu kommt dann noch die Bildung grofser Mengen Glykokoll aus Leim. Im zweiten Leimversuche wurde auch Bernsteinsäure erhalten. (SWi. **118**. 870; Cm. **28**. 486—87. 28/6. Lab. v. Prof. NENCKI.) PROSKAUER.

P. Eschenhagen, *Einfluſs der Konzentration des Nährmediums auf das Wachstum der Schimmelpilze.* Vf. suchte die höchste Konzentration der Nährlösung festzustellen, bei welcher noch merkliche Pilzentwickelung aus den Sporen (Conidien) von Aspergillus niger eintrat. Er fand folgende Grenzwerte (in Gewichtsprozenten ausgedrückt): Glycerin 43%, $NaNO_3$ 21%, NaCl 17%, $CaCl_2$ 18%. Je gröfser die Konzentration, um so gröfser wird auch die von der Zelle ausgeübte osmotische Leistung (die Turgorkraft). Infolge dessen werden die Zellen zersprengt, wenn man die auf hoch konz. Lsgg. erwachsenen Pilze in reines W. bringt. Führt man dagegen eine sehr allmähliche Verdünnung der Nährflüssigkeit herbei, so akkomodieren sich die Pilze u. ihre Turgorkraft sinkt auf den den betreffenden Lsgg. entsprechenden Wert. (Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. z. Leipzig. **41**. 343; NRd. **5**. 317. 21/5.) SACHSSE.

W. Kühne, *Kieselsäure als Nährboden für Organismen.* Für die Züchtung von Bakterien u. anderen Mikroorganismen kann als fester u. durchsichtiger Nährboden eine Substanz erwünscht sein, die langes u. hohes Erhitzen verträgt u. weder durch die Organismen verflüssigt u. zers. noch durch manche Reagenzien zerstört wird. Vf. hat schon lange zu diesem Zwecke die bekannte Kieselgallerte benutzt u. teilt die Herstellung geeigneter Kieselsäuremischungen mit. Die SiO_2 ist in allen Fällen aus der wss. Lsg. darzustellen, die man in folgender Weise erhält: Natronwasserglas wird unter beständigem Schwenken in einen Überschuſs verd. HCl gegossen u. in Schlauchdialysoren, die in flieſsendem W. hängen, von der freien HCl u. dem NaCl befreit. Die reine wss. Lsg. der SiO_2 wird am besten in einer Platinschale direkt über der Flamme in mäſsigem Kochen erhalten konz., während man die am Rande sich ausscheidende feste Säure fortbläſst. Für den vorliegenden Zweck empfiehlt es sich die Lsg. bis zum ersten Entstehen eines Häutchens in der Platinschale zu konzentrieren. Die so erhaltene Fl. mit 3,4% nach dem Abdampfen u. Glühen zurückbleibender wasserfreier Säure, ist so dünnflüssig wie W., zeigt zweifelhafte saure Rk. u. verändert sich in geschlossenen Gefäſsen nach mehreren Wochen nicht. Sie kann beliebig gekocht u. auch mit A. in jedem Verhältnisse gemischt u. erwärmt werden, ohne sich zu trüben oder zu koagulieren, während sie durch manche neutrale Salze, unter denen namentlich NaCl wirksam ist, sofort koaguliert. $^1/_{1000}$ NaCl genügt, um die reine Lsg. nach einmaligem Aufkochen in 4 Stdn. dicklich, nach 12—24 Stdn. starr werden zu lassen. Alk. reagierende Salze, wie kohlensaures u. phosphorsaures Natron haben diese Wirkung nicht. Dasselbe scheint für alle alk. Beimengungen zu gelten, denn wenn in eine der unten zu erwähnenden Mischungen Bakterien geraten sind u. alk. Fäulnis erzeugt haben, vornehmlich durch Bildung von NH_3, gelingt die andernfalls durch Aufkochen zu erzielende Koagulation nicht mehr. Ein Zusatz von 0,25% NaCl genügt aber, um in allen Fällen die Koagulation zu bewirken.

Um die SiO_2 für die Kulturen geschickt zu machen, versetzt man sie am einfachsten mit Fleischextrakt. Ein bohnengroſses Klümpchen des LIEBIG'schen Präparats l. man in 25 ccm W.; 4 ccm der 3,4%igen SiO_2 mit 0,5—1,0 ccm der Extraktlösung versetzt u. gekocht, erstarren nur sehr langsam, rascher nach Zusatz von wenig NaCl. Das zweckmäſsigste Verfahren, die Mischung zu sterilisieren, besteht darin, die Lsgg. erst getrennt gründlich zu kochen, sie dann in dem angegebenen Verhältnis zusammenzugieſsen u. noch einmal kurz aufzukochen. Die vollkommenste Sterilisierung wird bekanntlich durch Überhitzen erzielt, u. dies ist auf die Kieselsäure anwendbar, ob schon etwas umständlich, weil man keine Glasröhren dazu verwenden kann, denn vielmehr als das W. greift die gelöste SiO_2 bei 140—170° das Glas an. Man muſs das Überhitzen deshalb in Gefäſsen von Blei vornehmen, was mit Umständlichkeiten verbunden ist. Die so sterilisierte SiO_2 mit einer ebenfalls überhitzten NaCl-haltigen Fleischextraktlösung versetzt u. in Züchtungsröhren noch einmal aufgekocht, koagulierte vortrefflich.

Die entstehende Gallerte ist von zweckmäſsiger Konsistenz, durchsichtig wie Glas u. durch das Fleischextrakt kaum gelblich gefärbt. Ob die Gallerte homogen ist, erkennt man an dem merkwürdig anhaltenden Schwirren, das solche M. beim Aufstoſsen des Glases zeigen u. bei der SiO_2 ganz auffallend ist. Durch Einstich mit dem Platindraht vorgenommene Impfungen haben darin dieselben Folgen wie in anderen gelatinösen Nährböden, mit dem Unterschiede nur, daſs sich der Stichkanal niemals durch Auflösen des Substrats erweitern kann, sondern erst von der Zeit an als trüber Streifen sichtbar ist, wenn genügende Mengen von Organismen sich darin entwickelt haben.

Die SiO_2 verträgt auch den Zusatz und das Kochen mit manchen organischen Stoffen, z. B. mit Zucker, Glycerin, Deuteroalbumose, Peptonen u. Alkalialbuminat, aber nicht mit Leim, mit dem sie stark koaguliert. Die Mischungen mit den orga-

nischen Stoffen können zur Herstellung des Nährbodens ebenso mit Fleischextrakt versetzt werden wie die reine Kieselsäure. Ein Vorteil der Kulturen auf Kieselsäure liegt darin, daſs man sie in dünnen Stückchen der Gallerte eingefangen nicht nur bequem mikr. untersuchen, sondern auch in dem fixierten Zustande weiteren chemischen Behandlungen unterwerfen kann. Geschützt müssen die Präparate nur werden vor dem Eintrocknen, wodurch die Gallerte zu Pulver zerfällt, dem man erfolgreich vorbeugt durch Zusetzen von etwas Glycerin vor dem Gelatinieren. (ZB. **27**. 172 bis 179. 29/6.) SACHSSE.

Apostoli u. **Laquerriere**, *Über die Wirkung des positiven konstanten Stromes auf die Mikroorganismen, besonders die Milzbrandbacillen.* Bringt man die beiden Pole des konstanten Stromes in ein Reagensglas, in dem die Bacillenkultur sich befindet, derart, daſs sie in vertikaler Richtung 2—3 cm voneinander entfernt sind, so zeigt sich bei Verimpfung der so behandelten Kultur auf Nährmedien, sowie auf Kaninchen u. Meerschweinchen, 1. daſs die Wirkung des konstanten galvanischen Stromes in direktem Verhältnis zu seiner Intensität steht, 2. daſs es nur (ceteris paribus) auf die letztere und nicht auf die Dauer der Einwirkung ankommt. Ein Strom von 300 M.-A. oder darüber tötet bei 5 Minuten langer Dauer die Milzbrandbacillen, wogegen ein solcher von 200—250 M.-A. die Virulenz nicht stets u. sicher vernichtet u. bei 150 M.-A. u. darunter selbst bei 30 Min. Dauer ohne Einfluſs ist. Diese Wirkung des Stromes ist unabhängig von der thermischen Eigenschaft, denn auch wo jede Erwärmung vermieden wird, tritt die Vernichtung u. Abschwächung der Bakterien ein. Nur der positive Pol hat diese Wirkung, die intrapolare Wirkung oder die des negativen Poles kommt nicht in betracht. Bei unipolarer Applikation ist sogar eine geringere Stromintensität erforderlich, als bei der bipolaren Anordnung; schon bei 50 M.-A. beginnt die Abschwächung, steigt allmählich u. wird bei 100 bis 150 M.-A. konstant. Es handelt sich bei diesen „medizinischen" Stromdosen von 50—300 M.-A. um keinen spez. Einfluſs auf die Kultur, sondern um eine durch Erzeugungen von Säure u. Sauerstoff am positiven Pole bedingte Wirkung. (Bkl. **27**. 491—92. 2/6. [28/4.*] Paris. Acad. d. Sciences.) PROSKAUER.

Justyn Karliński, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens des Typhusbacillus im Trinkwasser.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilung (**89**. II. 92. 846) hat Vf. Verss. über das Verhalten von Typhusbacillen, welche in Form von Dejekten Typhuskranker in einen Brunnen hineingebracht worden waren, angestellt. Es zeigte sich eine allmähliche Abnahme der Anzahl der Typhusbacillen, welche sogar bei zwei Verss. schon nach 3 Tagen nicht mehr durch das Plattenverfahren etc. aufzufinden waren. Bei wiederholter Infektion des Brunnens konnten nur in den ersten 8 Tagen Typhusbacillen nachgewiesen werden, von da ab verschwanden sie trotz der noch dreimal wiederholten Zugabe von Typhusstuhl vollständig. (AH. **10**. 464—76. Stolac. (Herzegowina.) PROSKAUER.

P. Friedrich, *Untersuchungen über Influenza.* In den Sekreten der erkrankten Respirationsorgane u. einer pneumonisch infiltrierten, obduzierten Lunge von Influenzakranken fanden sich pathogene Streptokokken, Diplokok. pneumon. (FRAENKEL-WEICHSELBAUM), Staphylokokken, Bacillen in wechselnder Menge. Das unbedingte Vorherrschen des einen oder anderen Bakteriums lieſs sich nicht feststellen. Ein Streptokokk. war von geringer pathogener Wirkung u. unterschied sich nach mehreren Richtungen hin vom Streptok. pyogenes, bez. erysipelatis. Vf. hält sich aus der Zahl der Beobachtungen zu weiteren Schlüssen noch nicht für berechtigt. Die Unterss. des Blutes von Influenzakranken ergaben ein negatives Resultat, insbesondere fand die anderwärts gemachte Beobachtung von Monaden keine Bestätigung. (AGes. **6**. 254—65. Juni.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

A. G. Schmitter, *Stickstoffquellen der Pflanzen.* Von der Moorversuchsstation ist über Verss. über Impfung des Hochmoorbodens mit fruchtbarer Erde berichtet worden. Vf. sucht nun durch die Mitteilung seiner Verss. zu beweisen, dafs die Bodenimpfung nicht überall wirksam sei. Zu den Verss. wurden Lupinen angewandt, die Impfung der Parzellen geschah mit aus frischem Boden genommener Lupinenerde. Das Wachstum hielt auf allen Parzellen gleichen Schritt, ohne Unterschied, ob diese mit Impferde überstreut waren oder nicht. Der Knöllchenansatz trat erst sehr spät u. spärlich ein, doch war auch dieser an den Wurzeln der Pflanzen verschiedener Streifen nahezu gleich. Bei der Ernte trat im Wachstume, im Tiefgange der Wurzeln, im Knöllchenansatze u. in der Erntemenge kein Unterschied hervor. Die Bodenimpfung hat somit in diesem Falle keine Wirkung gezeigt. (Der Landwirt. **26**. 161—62; Bied. **19**. 393—95. Juni.) SACHSSE.

Julius Stoklasa, *Verwitterung des Bodens.* Die Mitteilungen beziehen sich auf die Verwitterung des Sand-, Thon- u. Kalkbodens. Als Ergebnis seiner Unters. teilt Vf. folgendes mit: Die Bestandteile des Bodens lassen sich in bezug auf Pflanzennährstoffe in drei Kategorien teilen. Die erste umfafst die in konz. Salzsäure, Salpetersäure u. Schwefelsäure unl. Bestandteile. In die zweiten fallen die in den genannten Säuren l. Bestandteile, und in die dritte rechnet Vf. die in schwachen organischen Säuren l. Bestandteile. Letztere sind als von den Pflanzen leicht aufnehmbare Nährstoffe zu betrachten. Die Bestandteile der ersten Kategorie gehen im Verlaufe der Verwitterung in die der zweiten u. dritten über. Nach Verlauf dieser Umwandlung treten folgende Vorgänge ein: 1. Absorption u. Bildung neuer Aggregate, 2. partielle Auflösung ll. Bestandteile unter Einw. von CO_2.NH_3HNO_3 u. verschiedener Humin- u. Ulminsubstanzen. (LVSt. **37**. 63—75.) SACHSSE.

A. Müntz, *Zersetzung der Gesteine und Bildung der Ackererde.* Vf. spricht die Vermutung aus, dafs die nitrifizierenden Organismen bei der Verwitterung eine Rolle spielen. Auf den höchsten Bergspitzen können sich nur Organismen entwickeln, welche aus der Atmosphäre ihre Nahrung an Kohlenstoff u. Stickstoff ziehen können. Die nitrifizierenden Organismen sind hierzu im stande, wie noch neuerdings WINOGRADSKY (**90**. II. 110) gezeigt hat. Wie in und auf den Felsen der Hochgebirge findet man die nitrifizierenden Organismen auch in niederen Lagen an der Zers. der Gesteine beteiligt. (Cr. **110**. 1370—72. [30/6.*].) SACHSSE.

Th. Pfeiffer, *Benutzung der auf künstl. Wege ermittelten Verdauungskoeffizienten des Proteïns bei der Aufstellung von Futternormen.* Vf. hebt die Übelstände hervor, welche aus der wechselweisen Benutzung der natürlichen und künstlichen Verdauungskoeffizienten entstehen. Soll man des unzweifelhaften Nutzens, welchen die STUTZER'sche Methode der künstlichen Verdauung zu gewähren vermag, nicht verlustig gehen, resp. soll derselbe nicht ins Gegenteil umschlagen, so sind dies bezügliche Vereinbarungen unter den Agrikulturchemikern unerläfslich. Entweder rechnet man fernerhin nur mit den künstlichen Verdauungskoeffizienten, dann müssen die Fütterungsnormen mit bezug auf den Eiweifsgehalt revidiert werden, oder aber mit den Fütterungsnormen bleibt es vorläufig beim alten, dann dürfen die Angaben über den Gehalt der Futterstoffe an verdaulichem Proteïn nach STUTZER den praktischen Landwirten erst in die Hand gegeben werden, nachdem dieselben in bezug auf die Stoffwechselprodukte eine entsprechende Korrektur erfahren haben. Jedenfalls scheint es nötig zu sein, dafs etwas geschieht, um die künstlichen und natürlichen Verdauungskoeffizienten miteinander in Einklang zu bringen. (Bied. **19**. 424—32. Juni.) SACHSSE.

M. Märcker, *Phosphorsäurehaushalt der Zuckerrübenwirtschaften* (vgl. **90**. II. 116).

Der Phosphorsäureausfuhr steht eine Einfuhr aus verschiedenen Quellen u. besonders aus den für intensive Viehhaltung der Zuckerrübenwirtschaften zugekauften Kraftfuttermitteln entgegen. Erhält ein Tier z. B. im Durchschnitte nur 5 Pfd. Kraftfutter täglich, so werden ihm hiermit bei einem mittleren Gehalte desselben von 2,5% Phosphorsäure im Jahre 45,6 Pfd. zugeführt. Nimmt man nun an, dafs in den Rübenwirtschaften auf etwa acht Morgen ein Stück Grofsvieh gehalten wird, so würden mit den Kraftfuttermitteln allein pr. Morgen 5,7 Pfd. Phosphorsäure zugeführt werden. Rechnet man nun, dafs in dem Heu der Wiesen, in dem zugekauften Saatgute und in den mancherlei Prodd., welche regelmäfsig in jede Wirtschaft eingeführt werden, ebenfalls noch ansehnliche P_2O_5-Mengen enthalten sind, so kommt man zu dem Resultate, dafs in sämtlichen Prodd. einer Rübenwirtschaft nur ein sehr geringes Defizit existieren kann. Da nun aber in allen Wirtschaften P_2O_5-haltige Düngemittel in ansehnlichen Mengen verwendet werden, teils aus eigenem Antriebe, teils weil die Vorschriften der Fabriken dazu zwingen, so wird wirklich in allen gut betriebenen Wirtschaften mit einem sehr erheblichen Phosphorsäureüberschufs gearbeitet. Diese Arbeitsweise mag bis dahin ganz korrekt gewesen sein, aber die Frage entsteht doch, ob ein Wirtschaften mit einem solchen P_2O_5-Überschusse auch noch fernerhin notwendig u. rentabel ist. Die wichtigste Frage ist natürlich die P_2O_5-Düngung für die Zuckerrüben. Es besteht in dieser Beziehung der allgemeine Glaube, dafs die Rübe ein spezifisches P_2O_5-Bedürfnis über diejenige Menge, welche die höchste Quantität der Produktion ermöglicht, hinaus besitzt, und dafs die P_2O_5 für die Zuckerrübe weniger aus Rücksichten für die Quantität als auf die Qualität der Ernte gegeben werden mufs. Stände die P_2O_5 in Beziehung zu der Ausbildung der Kohlehydrate, so müfste man erwarten, dafs die kohlehydratführenden Pflanzen spezifisches P_2O_5-Pflanzen seien, was aber durchaus nicht der Fall ist. Im Gegenteile sind die kohlehydratführenden Pflanzen alle verhältnismäfsig sehr P_2O_5-arm, wie nachfolgende Tabelle beweist, welche unter I angiebt, wieviel 100 Tle. Asche P_2O_5 enthalten, unter II wieviel zur Bildung von 1000 Tln. Frisch- u. unter III wieviel zur Bildung von 1000 Tln. Trockensubstanz nötig ist.

	I	II	III		I	II	III
Futterrüben . . .	8,79	0,8	6,67	Weizenkörner . .	47,07	7,9	9,23
Kartoffeln . . .	16,84	1,6	6,42	Gersten „ . .	34,95	7,8	9,14
Zuckerrüben . .	12,68	0,9	4,87	Erbsen „ . .	35,90	8,4	9,80
Haferkörner . .	25,47	6,8	7,93	Bohnen „ . .	39,40	12,1	14,15
Roggenkörner . .	47,49	8,5	9,92	Lupinen „ . .	38,35	14,2	16,32

Die Zuckerrüben gebrauchen also zur Produktion einer gleichen Menge von Trockensubstanz am allerwenigsten P_2O_5, u. man gewinnt daraus den Schlufs, dafs es nach der Zus. der Zuckerrübe in keiner Weise gerechtfertigt ist, von einem spezifischen P_2O_5-Bedürfnis zu sprechen. Es drängt sich in dieser Beziehung auch der Vergleich mit der Kartoffel auf. Beide sind spezifische kohlehydratführende Pflanzen u. beide zeigen eine grofse Empfindlichkeit gegen Cl-Verbb. im Boden, welche den Gehalt an Kohlehydraten erniedrigen. Niemand hat aber bisher behauptet, dafs zur Erzeugung sehr stärkereicher Kartoffeln eine aufsergewöhnliche hohe P_2O_5-Düngung erforderlich sei. Wenn ferner die Zuckerrüben von den grofsen P_2O_5-Mengen, mit welchen man dieselben nach den Vorschriften der Fabriken düngt, Nutzen haben sollen, so müfsten sie einen ansehnlichen Teil des in der Düngung gegebenen P_2O_5-Überschusses über das Bedürfnis hinaus aufnehmen. Dem ist jedoch nach den Unters. von PETERMANN nicht so, u. es hat daher nicht den geringsten Sinn, die Rübe mit extrem hohen P_2O_5-Düngungen zu versehen, da sie aufser stande ist, dieselben aufzunehmen. Die hohen P_2O_5-Gaben von 40—50 Pfd. pr. Morgen, welche

die Fabriken teilweise noch vorschreiben, bleiben ungenutzt im Acker liegen, denn die Rübe kann zur Produktion einer Ernte nur etwa 15 Pfd. aufnehmen. (NZRb. **24**. 285—88. 18/6.) SACHSSE.

August Stellwaag, *Zusammensetzung der Futtermittelfette.* Vf. sucht die Natur der einzelnen Komponenten des Fettes (Ätherextrakt) zu vermitteln und die Mengen solcher Stoffe festzustellen, welche bezüglich der Nährwirkung minderwertig oder wertlos sind. Letzteres ist wahrscheinlich der Fall für das Cholesterin und die wachsartigen Bestandteile, während für das Lecithin eine den Fetten sehr nahe stehende Nährwirkung angenommen werden kann. Auch die Kenntnis des F. des Fettes hat in manchen Fällen ein praktisches Interesse, sofern es sich um die Beeinflussung der Konsistenz des Körperfettes durch das Nahrungsfett (z. B. bei dem Milchfette) handelt. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daſs manche Futtermittel beträchtliche Mengen freier Fettsäuren enthalten, deren F. immer höher liegt als der des betreffenden Neutralfettes, und daſs infolge dieses Umstandes solche an freien Fettsäuren reiche Fette von scheinbar festerer Konsistenz sind als das Neutralfett, welches sich im Tierkörper aus diesen freien Fettsäuren bildet. Letztere Umwandlung geht bekanntlich rasch und leicht im tierischen Organismus vor, und da hierzu nur geringe Mengen von Glycerin verbraucht werden, so sind die freien Fettsäuren des Nahrungsfettes als Nahrungsstoff mit Neutralfetten nahezu gleichwertig.

Heufett. Die Farbe des festen Ätherextraktes ist tiefschwarz, nach Entfärbung mit Tierkohle wird die äth. Lsg. schwach grüngelb. Das Fett schmilzt erst bei 57° und enthält fast $^1/_2$ durch Ätzkali nicht verseifbare Bestandteile. Die Menge der freien Fettsäuren überwiegt die des Neutralfettes. Das hohe Molekulargewicht der abgeschiedenen Fettsäuren weist auf das Vorhandensein von Fettsäuren mit hohem C-Gehalte hin (Cerotinsäure). Unter den nicht verseifbaren Bestandteilen konnte Cholesterin nachgewiesen werden. — *Roggen- und Weizenkleienfett und Gerstenfett* zeigen ziemliche Übereinstimmung und bestehen zu ca. $^3/_4$ aus Neutralfett, Cholesterin und Lecithin sind vorhanden. — *Haferfett* enthält neben Fett noch eine schleimige Substanz, welche durch Filtrieren durch Papier nicht getrennt werden kann, beim Filtrieren der verd. äth. Lsg. durch Thonzellen mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe aber zurückbleibt. Der gereinigte Haferextrakt bildet ein klares Öl, Ä.- und Bzn.-Extrakt sind fast gleich zusammengesetzt und bestehen aus ca. $^2/_3$ Neutralfett und $^1/_3$ freien Fettsäuren. Lecithin gering, ebenso Gehalt an Unverseifbarem, Cholesterin leicht nachweisbar. — *Maisfett.* Hellgelbes Öl, 90% Neutralfett enthaltend. Lecithin fehlt sowohl im Ä.- wie im Bzn.-Extrakt, beide Extrakte fast gleich zusammengesetzt. — *Erbsen-, Bohnen-, Wicken- und Pferdebohnenextrakte* sind nahzu gleich zusammengesetzte Öle. Die Ä.-Extrakte sind sehr reich an Lecithin (21—27%) und enthalten bedeutend gröſsere Mengen dieser Verb. als die Bzn.-Extrakte. Die Ä.-Extrakte bestehen zu ca. $^1/_{10}$ aus freien Fettsäuren und enthalten an Unverseifbarem (darunter Cholesterin) 6—7%. — *Lupinen.* Ä.- und Bzn.-Extrakt fast gleich zusammengesetzt, letzterer lecithinfrei. 80—90% Neutralfett. Unverseifbare Bestandteile, resp. Cholesterin wie bei den vorgenannten. — *Buchweizen.* Fett von der Zus. der Getreidefette. — *Sojabohnen.* Ä.- und Bzn.-Extrakte, hellgelbe Öle von nahezu gleicher Zus., fast nur Neutralfett. — *Reisfuttermehl.* Bzn.-Extrakt grünliches Fett von Schmalzkonsistenz, zu $^3/_4$ aus Fettsäuren bestehend. Lecithinfrei, Gehalt an Unverseifbarem etwa wie bei den Getreidefetten. — *Malzkeime.* Ä.- und Bzn.-Extrakte bestehen zu $^1/_2$ aus nicht verseifbaren Stoffen, welche aus der äth. Lsg. zum gröſsten Teil in Nadeln krystallisieren und sich wie Cholesterin (Isocholesterin?) verhalten. Von dem Rohfett der Malzkeime sind höchstens $^2/_3$ als Reinfett zu betrachten. Von letzterem besteht die Hälfte und darüber aus freien Fettsäuren, Lecithingehalt gering. — *Rapskuchen.* Ä.- und Bzn.-Extrakte sind Öle, welche zu über $^2/_3$ aus Neutralfetten bestehen, der Ä.-Extrakt enthielt 7% Lecithin. Gehalt

an Unverseifbarem gering. Der Ä.-Extrakt nimmt nach längerem Stehen einen senfölartigen Geruch an, was auf die Anwesenheit S-haltiger Verbb. deutet. Das Molekulargewicht der abgeschiedenen Fettsäuren ist höher als bei allen anderen Fetten (Erucasäure). — *Leinkuchen.* Ä.- und Bzn.-Extrakte sind braune Öle von sehr geringem Gehalt an Lecithin und Unverseifbarem. Gehalt an freien Fettsäuren aus frischen Leinkuchen bei Ä.-Extrakt 9%. — *Palmkern-* und *Kokosnußkuchen.* Festes krystallinisches Fett, frei von Lecithin, arm an Unverseifbarem. Beide Fette zeigen wegen ihres Gehaltes an niedrigeren Fettsäuren eine hohe Verseifungszahl (am höchsten von allen Fetten) und sehr niedriges Molekulargewicht der Fettsäuren. — *Erdnußkuchen.* Festes krystallinisches Fett, lecithinfrei, arm an Unverseifbarem. — *Mohnkuchen.* Halbflüssiges Fett, mit über 70% freien Fettsäuren, hoher Lecithingehalt, bei Ä.-Extrakt 13,27%, bei Bzn.-Extrakt 6,24%. — *Sesamkuchen.* Halbflüssiges bis festes Fett je nach Abstammung, 73,0 bis 83,4% freie Fettsäuren, fast lecithinfrei, arm an Unverseifbarem. — *Sonnenblumenkuchen,* lecithinfrei, wenig Unverseifbares, Gehalt an freien Fettsäuren je nach Alter wechselnd. — *Baumwollsamenkuchen.* Öl, lecithinhaltig (Ä.-Extrakt 4,53%, Bzn.-Extrakt 1,52%), 80—93% Neutralfett. — *Kartoffeln.* Festes Fett von geringem Lecithingehalte (3%), relativ hohem Gehalte an Unverseifbarem (11%), hohem Gehalt an freien Fettsäuren. — *Futterrüben.* Ä.-Extrakt, festes Fett, lecithinfrei, sonst dem Kartoffelextrakt in bezug auf Unverseifbares und Gehalt an freien Fettsäuren sehr ähnlich. (LVSt. **37**. 135—54. Laborat. der landwirtsch. Central-Vers. Stat. f. Bayern.) SACHSSE.

Kakteen *als zukünftiges Futtermittel.* Die Kakteen wachsen nicht nur auf sterilem Boden, sondern sind auch dankbar für humusreichen fruchtbaren Standort. Die Trockensubstanz der Kakteen zeigt folgende Zus.:

Asche	Rohfaser	Kohlehydrate	Eiweißstoffe	Fett
22,79	14,99	52,92	6,81	2,49

Infolge des hohen Aschengehaltes hält man in Amerika die Kakteen für ein besonders knochenbildendes Futter. 100 Pfund grüne Kakteen und zwar ältere holzige und grüne gemischt enthielten neben W. an verdaulichen Stoffen:

Wasser	Kohlehydrate	Eiweißstoffe	Fett
88,00	6,30	0,65	0,2

Da das Nährstoffverhältnis ein ziemlich weites ist (1 : 10,4), so ist zur intensiven Fütterung des Viehes, besonders zur Mästung, die Zugabe von eiweißreicheren Kraftfuttermitteln erforderlich, wozu in erster Linie geschälte Baumwollsamenkuchen gewählt werden. Um die Stacheln unschädlich zu machen, werden die Kakteen mit Maschinen zerquetscht und hierauf mit dem Mehl der Baumwollsamenkuchen gemischt. (Export, Organ des Zentralver. f. Handelsgeogr. Milchztg. 1890. 45—46; BIED. **19**. 413. Juni.) SACHSSE.

J. Cygnaeus, *Finnländische Haferproben.* Sämtliche Proben waren in Schuppen getrocknet, wie es in nordischen Ländern üblich ist, infolgedessen enthielten die finnischen Haferproben durchschnittlich nur 8,5% W. Der Mittelwert aus 15 Analysen von gewöhnlichem schwarzen Hafer (finnländisch) war 8,63% W., 9,77% Rohproteïn, 4,40% Fett. Der Mittelwert aus 6 Analysen von schwarzem finnländischen Plymhafer war 8,01% W., 10¼% Rohproteïn, 4,46% Fett. Vf. teilt die analysierten Proben nach dem Proteïngehalte in vier Gruppen mit den Mittelwerten (auf Trockensubstanz berechnet):

I. 12,75% Proteïn 4,73% Fett,
II. 11,52% „ 4,73% „
III. 10,59% Proteïn 4,48% Fett,
IV. 9,57% „ 5,13% „

(BIET. **9**. 193—200; BIED. **19**. 420. Juni.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Analyse von Krautpresslingen* (Rückstände von der Fabrikation des Rheinischen „Krautes") und Banker Rüben. Dieselben enthielten:

Fett	0,39%	N freie Extraktstoffe .	24,65%
Proteïn	4,46%	Mineralstoffe	3,15%
Holzfaser	1,05%	Wasser	66,30%

79% der vorhandenen Proteïnstoffe waren verdaulich. (Zeitschr. des landwirt. Vereins für Rheinpr. **57**. 284; Bied. **19**. 421. Juni.) Sachsse.

O. Kellner und **J. Sowano**, *Bereitung des Sauerfutters.* In früheren Verss. über die Veränderung der Futtermittel beim Einsäuren in Mieten hatte Vf. beobachtet, dafs die eiweifsartigen Bestandteile des Futters einer tiefgreifenden Zers. unterliegen und die Umwandlung der N-haltigen Stoffe bis zur Bildung ammoniakalischen Verbb. vorschreiten kann, deren Flüchtigkeit beim Trocknen des Sauerfutters die manchmal den Zersetzungsprozessen selbst zugeschriebenen N-Verluste bedingt. Neuere Verss., welche unternommen wurden, um die Natur dieser flüchtigen N-Verbb. festzustellen, zeigten, dafs dieselben gröfstenteils aus NH_3 bestehen. Vf. bespricht noch gewisse Vorsichtsmafsregeln, die bei der Probenahme bei solchen Verss. zu beobachten sind und wendet sich gegen Woll (**89**. II. 349), dessen Resultaten er jede Bedeutung für die Beurteilung der Verluste, welche die Futtermittel in Mieten erleiden, abspricht (LVSt. **37**. 16—22, Tokio (Komaba), kaiserl. land- u. forstwirtsch. Inst.) Sachsse.

O. Kellner, *Zusammensetzung und Verdaulichkeit des Reisstrohes.* Das Stroh des Sumpf- wie des Bergreises wird zur Fütterung von Pferden und Rindern vielfach benutzt. Da über dessen Nährwert noch nichts bekannt war, so hat Vf. mit beiden einen Ausnützungsversuch mit Schafen angestellt. Nach den Ergebnissen darf man im Vergleich zu anderen Stroharten das Stroh des Sumpf- und Bergreises zu den besten Futtermitteln dieser Art zählen. Ihr Gehalt an verdaulichen Nährstoffen übertrifft selbst den des Haferstrohes, indem nach den Verss. folgende Nährstoffmengen in verdaulicher Form in denselben enthalten sind:

	Rohproteïn	Kohlehydrate	Rohfett
Sumpfreisstroh	3,2	36,1	0,9
Bergreisstroh	3,0	31,6	1,1

Das Stroh des Sumpfreises scheint hiernach einen etwas höheren Nährwert zu haben, als das des Bergreises. (LVSt. **37**. 23—26. Tokio (Komaba) kaiserl. land- u. forstwirtsch. Inst.) Sachsse.

A. Stutzer, *Einwirkung von stark verdünnter Salzsäure, sowie von Pepsin und Salzsäure auf das verdauliche Eiweifs verschiedener Futterstoffe und Nahrungsmittel.* Im Anschlufs an seine früheren Arbeiten hat Vf. weitere Verss. ausgeführt, um zu ermitteln, ob bei der Prüfung verschiedener Futtermittel das darin enthaltene verdauliche Eiweifs durch Pepsin und HCl mit gleicher Schnelligkeit gelöst wird, oder ob die Löslichkeit der verdaulichen Eiweifsstoffe eine ungleiche ist. Die Aufgabe bei Ausarbeitung der Methode mufste darin bestehen, alle Einflüsse, welche auf Futtermittel verschiedenen Ursprungs wirken sollten, möglichst gleich zu stellen, damit der Unterschied nur in der Art des Futtermittels lag. Eine absolute Gleichstellung war aus dem Grunde nicht durchführbar, weil es nicht möglich ist, die Eiweifsstoffe von den anderen Futterbestandteilen quantitativ und ohne Zers. zu trennen. Die eventuell zu beobachtenden Unterschiede bei Prüfung verschiedener Futtermittel sind demnach nicht nur durch die chemische Beschaffenheit der Eiweifssubstanz bedingt, sondern sie können wahrscheinlich auch durch vorhandene Nebenbestandteile des betreffenden Futtermittels beeinflufst sein. Abgesehen von diesen unvermeidlichen Ver-

schiedenheiten wurden alle sonstigen Bedingungen der Prüfung möglichst gleichartig gestaltet (gleicher Feinheitsgrad, gleicher Feuchtigkeitsgehalt, gleiche Mengen von einwirkenden Fll.). Der Prüfung unterworfen wurde Weizenkleie, Weifsbrot, Baumwollsaatmehl und Heu. Vf. teilt die Resultate mit und knüpft daran einige Bemerkungen über die Methode der Unters. (LVSt. **37**. 107—33.) SACHSSE.

R. T. Hennings, *Neue Futtermittel.* Vf. giebt die Zus. von verschiedenen neuen Futtermitteln schwedischer Herkunft und von schwedischen Chemikern analysiert, die jetzt unter verschiedenen Benennungen in den Handel kommen, so von Häringskuchen, Kaseïnkuchen, Laktinkuchen, Kraftbrot etc. (Konigl. svenska landtbruks akademiens handlingar 1890. 48—55; BIED **19**. 456—57. Juli.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. W. Clarke und **E. A. Schneider**, *Über die chemische Konstitution des Talks.* Vff. haben bei Unters. der Mineralien eine neue Methode eingeschlagen, die sie an dem Beispiele des Talks erläutern. Es sind als Ausdruck für dessen Konstitution zwei Formeln vorgeschlagen worden. Gewöhnlich wird der Talk als saures Metasilikat $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ angesehen. Neuerdings hat jedoch GROTH vorgeschlagen, dieses Silikat als ein basisches Pyrosilikat $Mg(Si_2O_5)_2(MgOH)_2$ zu betrachten. Eine abgewogene Menge Talk, dessen Analyse genau auf die normale Formel $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ stimmte, wurde im Chlorwasserstoffstrome auf 383—412° erwärmt, bis das Gewicht konstant blieb. Die Gewichtsveränderung war kaum merkbar, es wurde gefunden, dafs nur 0,23% MgO in Chlorid übergeführt worden war, während im Serpentin mehr als 16% und im Ripidolith fast 14% MgO bei derselben Behandlung in Chlorid übergegangen war. Olivin verhielt sich wie Talk gegenüber trockenem Chlorwasserstoff und wurde nur ganz oberflächlich angegriffen. Andererseits werden alle diese Mineralien mit Ausnahme des Talks leicht von wss. HCl. zers. Diese Widerstandsfähigkeit des Talks gegenüber Salzsäure ist ein wichtiges Argument gegen die Annahme der basischen Pyrosilikatformel. Im allgemeinen sind die Mineralien, welche die MgOH-Gruppe enthalten, leicht durch HCl zersetzbar, auch zeigen die anderweit von den Vff. gefundenen Thatsachen, dafs derjenige Teil der MgO, welcher durch trockenen HCl bei ungefähr 400° in $MgCl_2$ übergeführt wird, dieser Atomgruppe entspricht. Wenn also diese MgOH-Gruppe in Talk vorhanden wäre, so müfste sie vollkommen durch trocknen HCl bei 400° in $MgCl_2$ übergeführt worden sein. Dieses Argument spricht also gegen die Annahme der GROTH'schen Formel, wenngleich die Beweisführung noch nicht abgeschlossen ist.

Wäre ferner die GROTH'sche Formel die richtige, so müfste das Talkmolekül keine Spaltung durch Verlust von W. erleiden, sondern einfach geben:

$$Mg<\begin{matrix}Si_2O_5—Mg—OH\\Si_2O_5—Mg—OH\end{matrix} = Mg<\begin{matrix}Si_2O_5—Mg\\Si_2O_5—Mg\end{matrix}>O + H_2O.$$

Andererseits müfste sich ein saures Metasilikat $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ beim Glühen in $H_2O + SiO_2 + 3MgSiO_3$ spalten, oder mit anderen Worten, der vierte Teil der gesamten SiO_2 müfste frei werden, was in der That nach Verss. der Vff. auch der Fall ist. Diese Thatsachen sind mithin mit der Metasilikatformel und mit keiner anderen vereinbar (B. **23**. 1537—40. 9/6. Washington. Laborat. U. S. Geol. Survey.) SACHSSE.

Georges Vogt, *Zusammensetzung der Thone und Kaoline.* Vf. weist durch Verss. die übrigens selbstverständliche Thatsache nach, dafs man ein Gemenge von Kaolin, Glimmer, Feldspath und Quarz durch die Schlämmmethoden nicht vollständig zerlegen kann. Auf einem Gehalt an Glimmer beruht dann der Kaligehalt solcher Thone, welche sich durch Schwefelsäure vollständig zerlegen lassen. Ist auch der

Rückstand eines mit konz. Schwefelsäure behandelten Thones noch kalihaltig, so sind darin kalihaltige Feldspäthe anzunehmen. (Cr. **110**. 1199—1202. [9/6*]). SACHSSE.

Joh. Fromme, *Eukairit aus Argentinien.* Das an der westlichen Grenze der Republik Argentinien in dem Gebirgszuge Arnango, Prov. Rioja, von E. HÜNICKEN gefundene Mineral zeigte sich in der Form eines kleinkörnigen, zum Teil von Kupferglanz umrandeten Aggregates. Der Kupferglanz ist häufig in Malachit u. Kupferlasur umgewandelt u. bildet die Begrenzung gegen die Gangart (Kalkspat). Kalkspatskalenoëder sind in dem Eukairit eingewachsen. Letzterer hat lebhaften Metallglanz, ist zinnweifs, ins Graue spielend, u. hebt sich deutlich von dem schwärzlich bleigrauen Kupferglanze ab (der schwedische Eukairit ist nach NORDENSKIÖLD, Jpr. **102**. 456, silberweifs bis bleigrau). Die Körner des Eukairits zeigen folgendes: Sie sind mild u. geschmeidig, Strich bleigrau, D. 7,661 u. 7,675, Andeutungen von Würfelflächen, sonst weder Krystallform, noch Spaltbarkeit, unregelmäfsig begrenzt u. zackig übergreifend. Das Vorkommen ist nach E. HÜNICKEN gangförmig, u. zwar an der Oberfläche 1 cm stark, zunehmend in tieferen Schichten, 35 cm mächtig bei 14 m unter Tage. Zur quantitativen Analyse wurde das Mineral von dem anhängenden Kupferglanze vollständig befreit, in konz. Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure verdunstet, der Rückstand in Ammoniak gelöst, das Silber durch Salzsäure, das Kupfer durch Natronlauge abgeschieden u. Selen durch schweflige Säure gefällt. Besser ist es, das gefällte Kupferhydroxyd wieder in Schwefelsäure zu lösen u. als Halbschwefelkupfer zu bestimmen, u. ferner das vom Selenniederschlage erhaltene Filtrat nochmals mit schwefliger Säure auszufällen. Es wurden gefunden: 42,71% Ag, 25,47% Cu u. 31,53% Se, woraus sich die Formel AgCuSe berechnet, welche mit der von BERZELIUS u. NORDENSKIÖLD für den Eukairit von Skrikerum in Småland (Schweden) gefundenen übereinstimmt. (Jpr. [2.] **42**. 57—62. 11/6. Braunschweig. Mineral. Inst. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

G. H. Williams, *Cölestin von Mineral County, Westvirginia.* (Mit Holzschn.) Der Fundort liegt hart an der Grenze gegen Maryland, etwa 8 km südlich von der dem letzteren Staate zugehörigen Stadt Cumberland. Ein tiefer u. langer Eisenbahneinschnitt entblöfste Schichten eines thonigen Kalksteines, in welchem sich teils hohle, teils mit Thon gefüllte linsenförmige Hohlräume von 0,3—1 m Längsdurchmesser u. 7,5—17 cm Höhe vorfanden. Die Krystalle, bald farblos, bald tiefblau, bisweilen auch lagenweise verschieden gefärbt, sind 1—75 mm grofs u. liegen teils lose im Thon, teils sind sie den Wandungen der Hohlräume aufgewachsen. Von begleitenden Mineralien wurden nur Kalkspat und Gips in sehr kleinen Krystallen beobachtet. Ausgezeichnet sind die Cölestinkrystalle durch den pyramidalen Typus, veranlafst durch das Vorwalten von (144) $\breve{P}4$. Ist der Typus nur von wenigen anderen Fundstellen bekannt, so ist es dann auch eine andere Pyramide, (133) $\breve{P}3$, die vorherrscht: nur v. LASAULX hat solche mit vorherrschendem (144) $\breve{P}4$ von Ville sur Saulx, Dep. Haute Marne, bereits beschrieben. Bisweilen ist die genannte Pyramide ganz allein vorhanden, oft durch gebogene Flächen linsenförmige Körper bildend, bald treten noch eine Reihe sonstiger Flächen auf, alle zu genaueren Messungen als Grundlage für die Berechnung des Axensystems nicht mit genügendem Glanze entwickelt, aber doch geeignet, die Flächensymbole sicher zu stellen. Eine von W. F. HILLEBRAND ausgeführte Analyse ergab neben $SrSO_4$ nur 0,12% CaO u. spektroskopische Spuren von BaO; dagegen ist der umgebende Kalk sehr reich an SrO. (Sil. [3.] **39**. 183—88. 1/3. New-Haven.) NIES.

G. J. Brush und E. S. Dana, *Über die Mineralvorkommnisse von Branchville, Connecticut;* 5. Mitteilung: *mit Analysen von* **H. L. Wells** *u. Holzschnitten.* Die früheren Unterss. (Sil. [3.] **16**. 33 u. 114; **17**. 359; **18**. 45; **20**. 257; 1878—80) werden durch die neuen Funde, welche der ausgedehnte Bergbau (es wurden der Grube

3—4000 t Mikroklin u. 4000 t Quarz zur Porzellandarst. entnommen) ergänzt u. zum teil berichtigt. Abgesehen von den ausführlicher beschriebenen Mineralspecies kommen vor: *Uranpecherz* (D. 9,3) mit mehreren noch nicht näher untersuchten Uraniumphosphaten, *Columbit* in zwei Varietäten, eine mit 19,2% Ta_2O_5, bisweilen in grofsen Krystallgruppen, die andere (D. 6,59) fast eisenfrei u. mit gleichem Gehalte an Ta u. Nb; *Rauchquarz*, besonders reich an Flüssigkeitseinschlüssen; *Beryll; Apatit*, von dem eine Varietät 10,6% MnO enthielt.

1. *Natrophilit* (Anal. Nr. 1), ein neues Mineral, ist eng mit *Lithiophilit* verbunden und gehört wie dieser zusammen mit Triphylin in eine Gruppe, deren Verwandtschaft sich auch morphologisch ausdrückt:

Triphylin	$LiFePO_4$	Säulenwinkel	47°
Lithiophilit	$LiMnPO_4$	—	48°
Natrophilit	$NaMnPO_4$	—	50° 30′.

Als weiterer Verwandter kommt dann noch der *Beryllonit*, $NaBePO_4$ hinzu. Der Natrophilit ist weingelb, am deutlichsten nach der Basis, weniger deutlich nach den übrigen Flächenpaaren spaltbar, u. läfst nur selten an Körnern einzelne Flächen erkennen. Gebildet dürfte er sich aus Lithiophilit haben, welcher überhaupt das Muttermineral für die übrigen Phosphate zu sein scheint.

2. *Hureaulit.* Dieses bisher nur von Limoges näher bekannte Mineral (nach Websky kommt es auch zu Michelsdorf, Schlesien vor) bildet dort zwei morphologisch sehr verschiedene Varietäten, welche zwar auf eine Grundform bezogen werden, aber nicht eine Form miteinander gemein haben, wobei zugleich für die Flächen der zweiten Varietät nur sehr komplizierte Indices resultieren. Da die kurzprismatischen Krystalle des neuen Fundortes diesem zweiten Typus der Limoger Vorkommen ähnlich sind, führen die Vff. eine neue Grundform ein mit den Axenverhältnissen: a : b : c = 1,9192 : 1 : 0,5245; ac = 84° 1′. Ausführliche Winkeltabellen vergleichen die Formen des Branchviller Vorkommens mit dem von Limoges. Die Farbe des Minerales ist blafsviolett bis rotbraun und orangerot. Die chemische Zus. ergiebt (Anal. Nr. 2) vollkommene Übereinstimmung mit dem Hureaulit von Limoges und wird auf die Formel $H_2R_5(PO_4)_4 + 4H_2O$ bezogen, deren Werte unter Nr. 3 für R = Mn berechnet sind.

3. *Reddingit.* Bessere Vorkommnisse dieses zart rosenroten Minerales wurden zu kontrollierenden Messungen u. Analysen benutzt, welche für die Axenverhältnisse in guter Übereinstimmung mit den früheren Angaben die Werte a : b : c = 0,8678 : 1 : 0,9485 lieferten. Auch die chem. Unters. (Nr. 4) bestätigte die alten Resultate u. die Beziehbarkeit auf die Formel $R_3(PO_4)_2 + 3H_2O$, welche unter Nr. 5 für Fe : Mn = 1 : 2 berechnet ist.

4. *Fairfieldit.* Auch von diesem Minerale wurde eine neue chem. Unters. unternommen (Nr. 6), die zur Formel $Ca_2Mn(PO_4)_2 + 2H_2O$ führt. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dafs Sandberger den Fairfieldit auch bei Rabenstein nachgewiesen hat, dafs Muthmann's Messelit sich nur durch eine kleine Differenz im Gehalte an W. von ihm unterscheidet und dafs Nordenskiöld's *Brandtit* das entsprechende Arsenat ist.

5. *Dickinsonit.* Die neu aufgefundenen Krystalle unterscheiden sich zwar in ihrem tafelförmigen Typus stark von den früher beschriebenen pseudo-rhomboedrischen, sind aber doch auf das gleiche Axenverhältnis a : b : c = 1,73205 : 1 : 1,19806; ac = 61° 30′ beziehbar. Dagegen liefert die Analyse wesentlich andere Resultate gegenüber der früheren mit unreinem Materiale ausgeführten u. ist auf die früher für Fillowit aufgestellte Formel $R_3(PO_4)_2 + {}^1/_2H_2O$, worin R = Mn, Fe, Ca, Na_2, K_2 ist, beziehbar.

6. *Fillowit.* Eine erneute Unters. des schon früher vorgefundenen Materiales (neue Funde wurden nicht gemacht), zur Klarstellung des Verhältnisses zu Dickinsonit

unternommen, ergab (Nr. 10) vollkommene Übereinstimmung mit den Resultaten der früheren, von PENFIELD ausgeführte Analyse (Nr. 11), also chemische Identität mit Dickinsonit. Obgleich nun auch beide Mineralien im monoklinen Systeme krystallisieren, auch die Werte für a c nicht stark differieren (für Dickinsonit = 61°30′, für Fillowit = 58° 31′) wird doch die spezifische Selbständigkeit beider Mineralien wegen der grofsen Differenz der physikalischen Eigenschaften angenommen: Dickinsonit grüne, chloritähnliche Aggregate, seltener pseudorhomboedrische und tafelförmige Krystalle; Fillowit: honiggelbe, körnige Krystallaggregate.

1. *Natrophilit*: Analyse, D. 3,40—3,42. — 2. u. 3. *Hureaulit*: 2. Analyse, D. 3,149; 3. Werte der Formel. — 4. und 5. *Reddingit*: 4. Analyse, D. 3,204; 5. Werte der Formel. — 6. u. 7. *Fairfieldit*: 6. Analyse, D. 3,07; 7. Werte der Formel. — 8. u. 9. *Dickinsonit*: Analysen, D. 3,143. — 10. u. 11. *Fillowit*: 10. neue Analyse; 11. ältere, von PENFIELD (1873) ausgeführte Analyse. — Alle neuen Analysen rühren von H. L. WELLS her.

	P_2O_5	MnO	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	H_2O	Quarz	Summe
1.	41,03	38,19	3,06	—	16,79	—	0,19	0,43	0,81	100,50
2.	38,36	42,29	4,56	0,94	—	—	—	12,20	1,76	100,11
3.	38,96	48,69	—	—	—	—	—	12,35	—	100
4.	34,90	34,51	17,13	0,63	—	—	—	13,18	0,13	100,48
5.	34,64	34,63	17,56	—	—	—	—	13,17	—	100
6.	37,69[1]	17,40	3,42	30,02	—	—	—	9,81	1,66	100
7.	39,34	19,67	—	31,02	—	—	—	9,97	—	100
8.	39,57	31,58	13,25	2,15	7,46	1,52	0,17	1,65	2,58	99,93
9.	40,89	31,83	12,96	2,09	7,37	1,80	0,22	1,63	0,82	99,61
10.	39,68	39,58	9,69	3,63	5,44	—	0,07	1,58	1,02	100,69
11.	39,10	39,42	9,33	4,08	5,74	—	0,06	1,66	0,88	100,27.

[1] Aus der Diff. best. — In Nr. 8 Spur von MgO.

(Sil. [3.] **39**. 201—16. 1/3. New-Haven.) NIES.

H. H. Darton, *Über das Vorkommen von Basaltgängen in paläozoischen Schichten in Virginia; mit petrographischen Notizen von J. S. Diller*. Die geschilderten Gänge durchsetzen das obere Silur und das untere Devon in Highland County, Virginia, und Pendleton County, Westvirginia, und bestehen nach der Unters. u. Mk. aus einem durch Augit und Olivin porphyrartigen Feldspatbasalt. (Sil. [3.] **39**. 269—71. 1/4. [31/12. 89.] Washington, Petrogr. Lab. der geol. Landesaufnahme d. Ver. St.) NIES.

W. F. Hillebrand und **E. S. Dana**, *Ergänzende Notizen zur Beschreibung des Tirolit von Utah*. In einer früheren Mitteilung (**88**. 679) war der Gehalt an Calciumsulfat, welchen die Analyse ergab, als eine Beimengung von Gips aufgefafst worden, eine Meinung, welche infolge wiederholter Analyse von u. Mk. auf Reinheit geprüften Materials aufgegeben werden mufs, ohne dafs die Vf. eine feste Formel aufstellen möchten. Auch etwas bessere Krystalle sind aufgefunden worden, welche, von Flächenpaaren und zwei Säulen begränzt die Bestimmung von a : b = 0,9325 : 1 gestatten, ohne aber Unterlagen für c zu geben. Das analysierte Mineral verlor selbst nach 283 Stunden an Schwefelsäure noch W., ein Verhalten, aus welchem die Vff. schliefsen, dafs es sich nicht nur um hygroskopisches W. handeln könnte. Die Analyse ergab:

As_2O_5	SO_3	Fe_2O_3	CuO	CaO	H_2O	Unl.	Summe
28,52	2,23	0,08	45,08	6,678	17,21	0,16	100,06.

(Sil. [3.] **39**. 271—73. 1/4. New Haven.) NIES.

W. E. Hidden u. **J. B. Mackintosh**, *Über das Vorkommen von Polykras oder einer verwandten Spezies in Nord- und Südcarolina*. Bei Gelegenheit der Suche nach Thoriummineralien und der neuen Spezies Auerlith (**89**. I. 138) wurden zu

Davis Land, Henderson County, Nordcarolina, sehr kleine unmefsbare Krystalle aufgefunden (Analyse 1), die mit der Form des Polykras gut übereinstimmen. Eine zweite Lokalität, am Upper Saluda River, Südcarolina, 32 km vom erstgenannten Fundorte entfernt, lieferte gröfsere, bis 10 g schwere Krystalle, die aber auch nur mit dem Kontaktgoniometer mefsbar waren (Anal. 2). Begleiter waren hier Allanit (D. 3,54) und Uranpecherz (D. 7,22). Die Werte der Analysen entfernen sich nicht allzuweit von denen der RAMMELSBERG'schen des Polykras von Hitteroe, werden aber wegen des unklärlichen Verlustes nicht weiter diskuttiert. Im Mineral des zweiten Fundorts war Fluor nachweifsbar, Thorium fehlte in beiden.

X[1]	Y_2O_3[2]	PbO	FeO	Fe_2O_3	UO_2	CaO	Glühv.	Unl.	SiO_2	Summe	D.
48,97	27,55	—	—	3,19	13,77	—	5,18	—	—	98,48	4,724—4,78
47,88	21,23	0,46	2,47	0,18	19,47	0,68	4,46	0,12	1,01	97,96	4,925—5,038

[1] $Nb_2O_5.Ta_2O_5.TiO_2$. [2] Und verwandte Erden.

(Sil. [3.] **39**. 302—6. 1/4. New Haven.) NIES.

W. S. Yeates, *Neue Fundorte von Phenakit.* In wenig guten Exemplaren findet sich das Mineral auf den Glimmergruben der Amalia County, Virginia, von wo auch *Topas*, zum Teil zu *Damourit* umgewandelt, und *Bleiglanz* beschrieben wird. In bis zu 14 mm grofsen, von Basis, Säule zweiter Ordnung, mehreren Skalenoedern und einem Rhomboeder gebildeten Krystallen fand sich Phenakit zu Hebron, Maine. (Sil. [3.] **39**. 325. 1/4.) NIES.

G. H. Williams, *Über die Hornblende von St. Lawrence County, New-York, und ihre Gleitflächen. Mit 6 Holzschnitten.* Von der genauen Unters. zweier Hornblenden aus dem körnigen Kalke der St. Lawrence County, New-York, deren Analysen unten gegeben sind ausgehend, kommt der Vf. zu dem Resultate, dafs die innigen Bezüge, welche zwischen Amphibol und Pyroxen bestehen, bei der jetzt gebräuchlichen Stellung der Hornblendekrystalle nicht zum Ausdruck kommen, dafs vielmehr mit Rücksicht auf die optische Orientierung, auf die Strukturflächen der beiden Mineralien und auf die zwischen ihnen vorkommenden Parallelverwachsungen die zuerst von TSCHERMAK in Vorschlag gebrachte Stellung für Hornblende vorzuziehen ist, wonach das bisherige Orthodoma $\bar{1}01\ P\ \infty$ als Basis 001 0P aufgefafst wird.

1. *Grüne Hornblende* von Rusell, von W. M. BURTON analysiert. — 2. *Braune Hornblende* von Pierrepont, von T. M. CHATARD analysiert.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühv.	Summe
1.	56,54	—	1,10	0,69	2,36	—	13,69	24,42	1,15	—	—	99,95
2.	56,44	0,11	1,77	0,84	0,73	0,11	11,83	22,98	2,13	0,75	2,46	100,15

(Sil. [3.] **39**. 352—58. 1/5. [1/2.] Baltimore. Petr. Lab. d. Hopkins Univ.) NIES.

W. Cross, *Über einige sekundär gebildete Mineralien der Amphibol- und Pyroxengruppe.* Mit 10 Holzschnitten. Die Unterss. u. Mk. beziehen sich zunächst auf eine blaue *Hornblende*, welche sich in einem stark zersetzten, jetzt aus einem Gemenge von Kalkspat, Quarz, Schwerspat und Brauneisen bestehenden und im Gneifs der Rosita Hills bei Silver Cliff, Custer County, Colorado, aufsetzenden Gange vorfindet. Eine wohl ursprüngliche braune Hornblende wird teils direkt, teils aber auch unter Auftreten einer Zwischenlage von grünem Aktinolith von der blauen Hornblende umrandet, welche sich, wiewohl seltener auch aus einem ebenfalls als ursprünglich anzusehenden grünen Pyroxen (siehe Analyse) entwickelt. Ein in der Nachbarschaft aufgefundenes Conglomerat zeigt die blaue Hornblende ebenfalls als Umrandung einer braunen Hornblende. Hinsichtlich der pleochroitischen Eigenschaften erinnert die blaue Hornblende zumeist an Glaukophan, der optischen Orientierung nach aber an SAUER's *Riebeckit*, mit welchem der Vf. nahe Verwandtschaft, wenn nicht Identität

annimmt. — Das zweite, pyroxenische, Sekundärprodukt ist ein zuerst für rhombisch gehaltener grüner *Augit*, dem *Aegirin* nahe verwandt. Er entwickelt sich aus der blauen Hornblende, kommt aber auch selbständig in Nadeln im Feldspat und Kalkspat vor. — Hinsichtlich der Notwendigkeit einer Änderung in der Aufstellung der Hornblenden bekennt sich der Vf. vollkommen zu WILLIAMS' Ansichten (vgl. das Ref. in vorliegender Nr.) und giebt die Schemen für die Elastizitätsaxen der Glieder der Hornblende- und Augitgruppe unter der Annahme dieser veränderten Stellung der Hornblenden. — Für die chemischen Unterss. konnte nur von dem oben beschriebenen grünen Augit hinreichend Material beschafft werden. Die von L. G. EAKINS ausgeführte Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe
54,87	6,34	2,88	4,61	0,14	15,87	14,47	0,28	0,31	99,77.

(Sil. [3.] **39**. 359—70. 1/5. New Hawen.) NIES.

S. L. Penfield, *Über Spangolit, ein neues Kupfermineral. Mit 5 Holzschnitten.* Auf unreinem Rotkupfererz aufsitzende Krystalle, aus hexagonaler Basis und einer Mehrzahl schmalflächiger Pyramiden gebildet, ergaben sich als ein neues Mineral von seltener Zus.: ein Kupferchlorosulfat. Am nächsten verwandt würde der *Connellit* aus England sein, über welchen aber nur unvollständige Angaben existieren. Weitere Verwandte sind: *Sulfohalit* ($3Na_2SO_4.2NaCl$), *Caracolit* ($Na_2SO_4.Pb[OH]Cl$ und *Kainit* $MgSO_4KCl.3H_2O$). Durch die Form der Ätzfiguren liefs sich die rhomboedrische Natur der Krystalle, sowie die Zugehörigkeit der Pyramiden zur 2. Ordnung nachweisen. Das Verhältnis von a : c wurde zu 1 : 2,0108 berechnet.

1. Analyse. — 2. Werte der Formel $Cu_3AlClSO_{10}.9H_2O$. Ein genauer Fundort des Minerals läfst sich nicht angeben: vermutlich entstammt es dem Globedistrikt. Arizona.

	SO_3	Cl	Al_2O_3	CuO	H_2O	Summe	O[1]	Rest
1.	10,11	4,11	6,60	59,51	20,41	100,74	0,92	99,82
2.	10,03	4,45	6,45	59,75	20,32	101,00	1,00	100.

[1] Dem Cl äquivalente Menge O.

(Sil. [3.] **39**. 370—78. 1/5. [1/3.] New Haven. Min. Lab. d. Sheffield School.) NIES.

J. F. Kemp, *Notiz über die bei Port Henry, New-York, vorkommenden Mineralien. Mit zwei Holzschnitten.* In körnigem Kalke kommen Nester, aus *Hornblende, Plagioklas, Muscovit, Quarz, Titanit* und *Turmalin* bestehend vor, die letztgenannten beiden Mineralien in ziemlich grofsen und häufig gebogenen Krystallen. Speziell wird eines Turmalinkrystalles Erwähnung gethan, welcher um 70° ohne eigentlichen Bruch gebogen ist. Derselbe Kalk führt auch *Graphit* in deutlichen sechsseitigen Blättchen. Durchsichtiger *Kalkspat* bildet Rhomboeder mit vierseitigen Pyramiden auf den Flächen, Folgen einer oscillatorischen Kombination mit mehreren Skalenoedern, von denen 3/7R9/5 und 13/11R9/7 gemessen werden konnten. In einem benachbarten Ophicalcitbruch kommen *Magnetkies*, grofse Blätter von *Phlogopit* und schön krystallisierter *Tremolit* vor. Ein Feldspatbruch (Einlagerung in Gneifs oder Granit, von dünnen Gängen eines stark zersetzten Diabases durchsetzt) liefert *Turmalin*, grofsblätterigen *Biotit* und seltener *Rosenquarz*. Endlich sind zu Mineville am Barton Hill in körnigem *Magneteisen* bis zu 25 mm grofse *Magneteisen*krystalle der Kombination $O.\infty O$ eingelagert, welche Streifungen parallel den oktaedrischen Kanten zeigen und zwar teils solche, welche sich in ungestörtem Verlauf um den ganzen Krystall herum verfolgen lassen, teils auf einer oder der anderen Oktaederfläche zum Durchschnitt kommen und dreieckige Systeme darstellen. (Sil. [3.] **40**. 62—64. 1/7. Geol. Lab. d. Cornell Univ.) NIES.

J. P. Iddings u. S. L. Penfield, *Fayalit im Obsidiane der Liparischen Inseln. Mit einem Holzschnitt.* In den kleinen Hohlräumen, welche bei einer sphärolithischen Ausbildung, wie sie der Oberfläche der Obsidianströme eigen ist, zwischen dem Kern der kleinen Kugeln und der abgränzenden Umhüllung entstehen, sind radialstrahlige Kryställchen entwickelt, die als ein Alkalifeldspat, als Tridymit und endlich als Fayalit durch die chemische Rk. bestimmt werden konnten: die qualitative Unters. des letzteren ergab keine Spur von Magnesia. Die höchstens 1 zu 0,5 zu 0,03 mm grofsen tafelförmigen Krystalle werden von 100. 010. 110. 021. 111 ($\infty\breve{P}\infty.\infty\breve{P}\infty.\infty P.2\breve{P}\infty.P$) gebildet und ergaben bei der Messung hinreichende Übereinstimmung mit dem unter ganz ähnlichen Verhältnissen vorkommenden Fayalit vom Obsidian Cliff im Yellowstone-Nationalpark. (Sil. [3.] **40.** 75—78. 1/7. New Haven.) NIES.

E. S. Edward Dana u. H. L. Wells, *Über einige Selen- und Tellurmineralien von Honduras. 1. Selentellur.* Als näherer Fundort wird El Plomo Grube, Ojojoma Distrikt, Departement von Tegucigalpa, Honduras, angegeben. Das schwärzliche graue Mineral ist derb mit undeutlich stängeliger Struktur und einer prismatischen Spaltbarkeit von 60°, also vermutlich hexagonal. Nach Abzug von 65,68% Gangmasse (19% Schwerspat und 43% Quarz, der Rest Gips und Thonerde) ergab die Analyse 29,31% Selen und 70,69 Tellur, so dafs die beiden Elemente ziemlich genau im Verhältnisse $Se:Te = 2:3$ stehen, ein Zufall, da es sich um eine isomorphe Mischung handeln wird, welche übrigens das an gediegenem Selen reichste natürliche Vorkommen darstellt, abgesehen von einer von DEL RIO herrührenden Angabe, der in Mexiko reines Selen gefunden haben will.

2. Durdenit nennen die Vff. ein grünlich gelbes Mineral, welches neben Tellurit als Oxydationsprod. in einem Quarzconglomerate vorkommt, welches auch reines Tellur führt. Die Analyse (Nr. 1, nach Abzug der Gangmasse Nr. 2) führt zur Formel $Fe_2(TeO_3)_3+4H_2O$, wenn man etwa $^1/_{21}$ Te als durch Se ersetzt annimmt (Nr. 3). Von den beiden verwandten Spezies: GENTH's *Ferrotellurit* und HILLEBRAND's Emmonsit scheint der Durdenit spezifisch verschieden zu sein: ersterer ist ein Ferrotellurit, letzterer zwar auch ein Ferritellurit, aber nach anderen Verhältnissen (vgl. das folg. Ref.).

	TeO_2	SeO_2	Fe_2O_3	H_2O	Gangm.	Summe
1.	47,20	1,60	19,24	7,67	23,89	99,60
2.	62,34	2,12	25,41	10,13	—	100
3.	64,41	2,28	22,97	10,34	—	100.

(Sil. [3.] **40.** 78—81. 1/7. New Haven.) NIES.

W. F. Hillebrand, *Notiz über Emmonsit.* Durch die im vorausgehenden Ref. besprochene Arbeit veranlafst, wiederholte der Vf. die Analyse seines Emmonsit und fand in guter Übereinstimmung mit seinen früheren Angaben 4,2% W. (früher 3,28%) u. das Verhältnis $Fe_2:Te = 1:3{,}75$), so dafs das Mineral vom Durdenit spezifisch verschieden zu sein scheint. (Sil. [13.] **40.** 81—82. 1/7. [31/5.] Wash.) NIES.

S. L. Penfield, *Über Connellit von Cornwall, England.* Das bisher nur mangelhaft bekannte Mineral wurde mit Rücksicht auf den vom Vf. neu eingeführten *Spangolit* (vgl. **90.** II. 263) einer erneuten Unters. unterworfen. Es kommt in radial gruppierten kleinen Krystallen mit Malachit und Achat in Hohlräumen eines Rotkupfererzes von Camborne, Cornwall, vor; seine prismatisch entwickelten Krystalle, höchstens 0,15 mm grofs, sind hexagonal, aufser vom Prisma, das als zweiter Ordnung aufgefafst wird, von einer Pyramide begränzt mit dem Polkantenwinkel = 49°26′ bis 49°42′, woraus sich $a:c = 1:1{,}3392$ berechnen läfst. Obgleich nur mit 0,074 g ausgeführt, gilt die Analyse dem Vf. Dank seinen am Spangolit gesammelten Erfahrungen

als zuverlässig. Sie führt zu befriedigenden Resultaten, wenn man etwas OH als mit Cl isomorph annimmt:

1. Analyse. — 2. Dieselbe umgerechnet mit bezug auf die Formel:

$$Cu_{15}(Cl.OH)_4SO_{16} + 15H_2O.$$

	SO_3	Cl	OH	CuO	H_2O	H_2O[1]	Summe	O[2]	Rest	D.
1.	4,9	7,4	—	72,3	16,8	0,4	101,8	1,7	100,1	3,364
2.	4,9	7,4	0,6	72,3	16,5	0,4	102,1	2,0	100,1	—

[1] Bei 100°. — [2] Dem Cl äquivalente Menge O.

(Sil. [3.] **40**. 82—86. 1/7. [1/5.] New-Haven. Min. Lab. d. Sheffield Scient. School.) NIES.

Thos. B. Mac Ghie u. **John Clark**, *Über Transvaalit, ein neues Cobaltmineral.* Das Mineral findet sich in einem Quarzitgange etwa 30 englische Meilen nördlich von Middleburg in Transvaal; es ist derb, hat D. 3,846, Härte 4,0, braunschwarzen Strich und besteht aus:

Co_2O_3	CoO	NiO	As_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO_2	CaO	MgO	SiO_2	H_2O
65,80	3,82	0,15	5,79	2,41	2,68	—	0,40	0,30	6,35	12,19

In HCl löst sich das Erz leicht unter starker Chlorentwickelung. Die Hauptmenge des Erzes besteht sonach aus Kobaltoxydhydrat, dem neuen Mineral, u. enthält daneben Kobaltarseniat ($3CoOAs_2O_5$) u. Eisensinter ($2Fe_2O_3.As_2O_5$). — In der Nähe von dem Gange, in welchem das neue Mineral ansteht, befindet sich ein Glanzkobalt u. Kobaltblüte führender Gang. Die Gruben, in denen sich die Kobalterze finden, werden, vermutlich wegen der grofsen Entfernung zur Küste u. wegen der Schwierigkeit der Aufbereitung, nicht mehr betrieben. (JSI. **9**. 587—88; Glasgow and Scottish Section. [3/6.*].) BODLÄNDER.

J. Thoulet, *Über die Löslichkeit verschiedener Gesteine im Meerwasser.* Die Löslichkeit war äufserst gering u. niedriger als im Süfswasser. Die Resultate waren folgende:

	Verlust auf 1 g Gestein				
Obsidian	im Meerwasser	0,0001,	im Süfswasser	0,00
Bimsstein	„ „	—0,0008,	„ „	0,0044
Hornblende	„ „	0,0004,	„ „	0,0011
Orthoklas	„ „	—0,0017,	„ „	0,0015
Marmor	„ „	—0,0001,	„ „	0,0166
Muscheln	„ „	0,0011,	„ „	0,0195
Korallen	„ „	—0,0003,	„ „	0,0267.

Die negativen Verluste rühren von Algenbildung her. (CBl. Agric. Chem. **8**. 579; VNa. **4**. 510.) PROSKAUER.

J. C. Branner, *Aeolische Sandsteine auf der brasilianischen Insel Fernando de Noroña.* (Mit Holzschnitten.) Die Sandsteine, welche neben vulkanischem Materiale einen Teil genannter Insel, sowie benachbarter Eilande zusammensetzen, sind nach dem Vf. wesentlich durch Wind transportiertes, ursprünglich sandiges Material, das später durch Kalkinfiltrationen zum teil zu einem sehr festen Sandsteine verkittet wurde. Bestimmte weiche und poröse Varietäten bestehen fast ausschliefslich aus Schalen- u. Knochenfragmenten noch jetzt an der Küste lebender Tierarten u. lassen eine Verwendung zum Kalkbrennen zu (Anal. 1). Andere, härtere, sind reich an dem verkittenden Materiale (Anal. 3), wieder andere (Anal. 2) führen in hohem Prozentsatze Calciumphosphat, dessen Zufuhr auf ein ehemals über den Dünenkalksanden abgelagertes, aber durch die Atmosphärilien gänzlich zerstörtes Guanolager zurückgeführt wird. Die beigegebenen Holzschnitte beziehen sich auf die im Texte aus-

führlich besprochenen u. in dem angegebenen Sinne gedeuteten Lagerungsverhältnisse, sowie auf den „Funil", eine Lokalität, an welcher aus mehreren Öffnungen einer harten Kruste, unter welchen ein weicherer mit Kanälen durchzogener Kalk liegt, Luft u. Wassergischt mitunter bis zu 30 m Höhe ausgestofsen wird. Die Erscheinung kommt nach dem Vf. durch das Einpressen der Luft in die Kanäle vermittels der Brandungswogen zu stande. Die Analysen wurden von R. N. Bracket ausgeführt:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$Ca_3P_2O_8$	$CaCO_3$
1.	2,20	0,79	0,87	0,27	0,89	0,67	97,27
2.	1,77	8,81	6,35	0,15	0,13	18,35	41,62
3.	0,09	0,45	0,13	—	—	0,82	98,33

	$MgCO_3$	K_2O	Na_2O	Glühv.	Summe	H_2O [1]
1.	0,49	0,15	0,22	—	101,72	0,25
2.	22,17	0,12	0,48	1,81	101,76	1,44
3.	0,64	0,10	0,20	—	100,76	0,17.

[1] Bei 110—115°.

(Sil. [3.] **39**. 247—57. 1/4. New-Haven.) Nies.

W. S. Bayley, *Die Entstehung der Sodagranite und Quarzkeratophyre von Pigeon Point, Minnesota.* (Mit einem Holzschnitt.) Stratigraphische, durch eine Kartenskizze erläuterte Schilderungen der albitführenden Porphyre u. der von ihnen nur durch die Struktur verschiedenen sog. „Sodagranite" der genannten Lokalität, als Beweis für die schon früher vom Vf. (**89**. I. 304) aufgestellte Ansicht, nach welcher diese Gesteine Kontaktprodukte zwischen Olivingabbro und Schiefern und Quarziten sind. (Sil. [3.] **39**. 273—80. 1/4. [24/12. 89.] Geol. Lab. d. Colby Univ.) Nies.

W. H. Weed, *Gasemanationen des Death Gulch, Yellowstone-Park.* Das einem versiegten Geysir entströmende Gas ist Kohlensäure im Gemenge mit H_2S, unter dessen Einfluſs sich in dem Travertin eine Bank von Schwefel gebildet hat. Leichen der durch die giftigen Gase getöteten Bären u. anderer wilden Tiere liegen in allen Stadien der Verwesung umher. Das W. einer kleinen von der Geysirthätigkeit noch übriggebliebenen Quelle reagiert stark sauer u. setzt einen Schlamm von Aluminiumsulfat ab. (Sil. [3.] **39**. 320. [1/4.] New-Haven.) Nies.

W. H. Weed, *Diatomeenlager im Yellowstone-Park.* Unter den von F. Wolle bestimmten zehn Formen ist Denticula valida, eine auch aus Island bekannte Diatomee die häufigste. Die Lager sind 1—2 m mächtig. (Sil. [3.] **39**. 321. 1/4. New-Haven.) Nies.

J. D. Dana, *Charakteristik der Vulkane auf Grund der Erscheinungen auf den Hawaischen Inseln, samt einer Geschichte der Ausbrüche auf Hawai während der letzten 67 Jahre und einer Besprechung der Verhältnisse vulkanischer Inseln zur Topographie der Tiefsee und der Erosionserscheinungen an vulkanischen Inseln.* 400 Seiten. New-York. 90. (Besprochen in Sil. [3.] **39**. 323—24. 1/4.) Nies.

F. L. Nason, *Notiz über ein Vorkommen von Skapolithfels.* Die betreffende Mineralassociation, aus Skapolith, Hornblende, Pyroxen u. Orthoklas bestehend mit reichlichem Titanit als accessorischem Bestandteil, findet sich mit den krystallinischem Kalke verknüpft zu Vernon, Franklin Furnace u. Sparta, New Jersey. (Sil. [3.] **39**. 407. 1/5. [5/4.] New Brunswick, New Jersey.) Nies.

J. M. Van Bemmelen, *Zusammensetzung des Meerschlicks in den neuen Alluvien des Zuidersees.* Vf. giebt die Analysen eines schweren u. eines leichteren Meeresthons. (LVSt. **37**. 239—56. [1/12. 89.] Leiden.) Sachsse.

J. M. Van Bemmelen, *Zusammensetzung des vulkanischen Bodens in Deli (Sumatra) und in Malang (Java) und des Flufsthonbodens in Rembang (Java), welche für die Tabakskultur benutzt werden.* Auf die keinen Auszug gestattenden Angaben des Vf.'s mufs verwiesen werden. (LVSt. **37**. 257—78. [1/12. 89.] Leiden.) SACHSSE.

L. G. Eakins, *Meteoreisen aus Nordkarolina.* Das Eisen, welches schon im J. 1880 bei Ellenboro', Rutherford County, Nordkarolina, gefallen ist, dessen meteorische Natur aber erst jetzt erkannt wurde, stellte vor der Zertrümmerung eine einer Handel vergleichbare Gestalt von 150 mm Länge u. 2,2 kg Gewicht dar: zwei sphäroidisch ausgebildete Enden von 75 mm Durchmesser waren durch eine mittlere Partie von nur 50 mm Durchmesser miteinander verbunden. Schon ungeätzt zeigt es die WIDMANNSTÄTTEN'schen Figuren, geätzt besonders schön. Troilit u. wohl auch Schreibersit ist erkennbar; auf Kohlenstoff konnte bei der geringen der chemischen Unters. unterworfenen Menge nicht gesucht werden. Die Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Si	Summe
88,05	10,37	0,68	0,04	0,21	0,08	0,02	99,45.

(Sil. [3.] **39**. 395—96. 1/5. [1/3.] Wash. Lab. d. geol. Landesunters. d. Ver. St.) NIES.

Analytische Chemie.

Edgar F. Smith u. **Lee K. Frankel**, *Elektrolytische Trennungen III.* (**90**. 1. 878). Palladium wird aus der Lsg. seines Doppelcyanids nicht niedergeschlagen, wohl aber Quecksilber, Silber u. Cadmium. Es gelang aber nur Hg von Pd quantitativ durch Elektrolyse der Doppelcyanide zu trennen, Ag u. Cd rissen immer Pd mit. — Quecksilber, Cadmium, Silber und Kupfer lassen sich vom Arsenik durch Elektrolyse der in KCN gelösten Metallarseniate trennen; ist As als Arsenit zugegen, so schlägt sich Hg rein, Cd, Ag u. Cu mit As verunreinigt nieder. — Wolfram und Molybdän fallen nicht aus Lsgg. der Ammonsalze der entsprechenden Säuren, die KCN enthalten. Es ist möglich auf dieses Verhalten eine elektrolytische Trennung beider Metalle von Quecksilber, Silber u. Cadmium zu gründen. Aus einer alk. Lsg. des Citrats von Wismut, die Kupfersulfat u. Cyankalium enthält, fällt, wenn der Strom nicht zu stark ist, Wismut ohne Beimengung von Kupfer.

In allen Fällen ist genaue Innehaltung der von den Vff. gegebenen Vorschriften in bezug auf Konzentration, Stromstärke etc. nötig. Zu bemerken ist noch, dafs die Vff. Methoden für zuverlässig halten, wenn in den Kontrollversuchen Abweichungen bis zu 0,9% der angewandten Mengen vorkommen. (AmCh. **12**. 428—35. 30/4. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

W. Stortenbeker, *Zur Bestimmung des Jodes in seinen Verbindungen.* Vf. hat bei Gelegenheit einer Arbeit über Chlorjodverbb. analytische Studien über diese Körper gemacht. Die Trennung von Cl u. J geschah früher zumeist durch Reduktion des Chlorjodes zu einem Gemisch von HCl u. HJ u. Bestimmung dieser Säuren in Form von Ag-Salzen. Vf. zog es vor, eine gewogene Menge des Chlorjodes mit einem Überschusse von JK-Lsg. zu zers., was H. BORNEMANN (A. **189**. 183) schon angiebt. Mit Hilfe dieser Rk. konnte Vf. bestimmen: 1. das freigewordene J; mittels Hyposulfitlsg. durch Titrieren. Die gefundene Menge entspricht in diesem Falle der des Cl u. des J zusammen: $JCl_x + xKJ = xKCl + (1 + x)J$. Sei nun P g das Gew. der Probe u. Q die Zahl der frei gewordenen Gramm-Atome J, so ist: $\frac{P}{126{,}5 + 35{,}4x} = y$ Gramm-Moleküle JCl_x zers., $y(1 + x) = Q$, daraus:

$$Q(126{,}5 + 35{,}4x) = P(1 + x)$$

und:

$$x = \frac{P - 126{,}5\,Q}{35{,}4\,Q - P} = \frac{\frac{P}{Q} - 126{,}5}{35{,}4 - \frac{P}{Q}};$$

2. Das entstandene Chlorür vom Jodür nach bekannten Methoden trennen. Vf. wählte die Methode von DUFLOS, welche in der Destillation des Gemisches mit einem Oxydationsmittel besteht, wodurch das J in Freiheit gesetzt wird und die Cl-Verbb. zurückbleiben:

$$2KJ + 2FeCl_3 = 2KCl + FeCl_2 + J_2.$$

Vf. hat, wie dies auch seitens TOPF neuerdings geschehen (ZA. **26**. 277), einen Destillierapparat ohne Kork- u. Kautschukverbb. konstruiert (Fig. 26). — Die Retorte *A* enthält 250 ccm u. ist mit einer 40 cm langen Röhre verbunden, welche als Luftkühler dient. Die Röhre hängt durch den angefeuchteten Schliff *a* zusammen mit einer U-Röhre, welche bis zu *dd* JK-Lsg. enthält u. bis zu *cc* in eine Wasserwanne eingesenkt wird. Das Röhrchen *b* ist mit durch JK-Lsg. befeuchteten Glasperlen

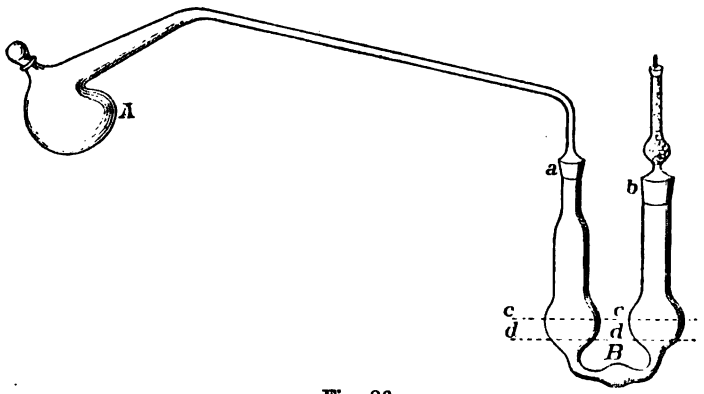


Fig. 26.

beschickt. (Der Glasverschluſs bei *b* kann ohne merklichen Fehler durch einen durchbohrten Kautschukstopfen ersetzt werden, weil diese Stelle nur von der ausgetriebenen Luft berührt wird.) Man bedarf hierbei keines fremden Gases, um die letzten Spuren J auszutreiben, da die Wasserdämpfe genügen. Bei der Destillation des erhaltenen Gemisches mit Ferrilsg. bekommt man alles J in den freien Zustand, einen Teil, aus dem Chlorjod stammend, den Rest aus dem zugesetzten JK, von welchem man eine bestimmte Menge titrierter Lsg. anwendet. Sei die Zahl der Gramm-Moleküle JK a, seien R die Zahlen der erhaltenen Gramm-Atome J u. y die der zers. Gramm-Moleküle JCl_x, so ist:

$$\frac{P}{126{,}5 + 35{,}4\,x} = y;\ (R - a) = y,$$

$$x = \frac{P - 126{,}5\,(R - a)}{35{,}4\,(R - a)} = \frac{\frac{P}{R - a} - 126{,}5}{35{,}4}.$$

Zur Ausführung der Analysen gieſst Vf. 0,3—0,5 g Chlorjod in ein Wägegläschen, worin sich 10 ccm einer bekannten JK-Lsg. (ca. 150 g im l) befinden u. findet P durch zwei Wägungen. Die erhaltene J-Lsg. wird zu 100 ccm verd., ein Teil direkt titriert, ein anderer mit 10 ccm Ferrilsg. vermischt (von der Zus.: 100 g Ferrihydroxyd, in

200 g H_2SO_4 gel. u. zu 1 l verd. oder: 120 g Fe_2Cl_6 u. 150 g HCl zu 1 l verd.) u. mit W. zu einem Vol. von 100—150 ccm verd.; die erhaltene Lsg. wird, um das Stoßen zu vermeiden, mit etwas Talkpulver versetzt u. zuerst langsam, dann schneller destilliert. — Öfters hat Vf. auch x aus den Titrationen berechnet: $y(1 + x) = Q$ u. $(R - a) = y$, also $x = \frac{Q}{R - a} - 1$, zumal wenn P nicht direkt bestimmt werden konnte.

Vf. fand, daß die Bestimmung von J neben Cl auch durch Destillation mit einem Gemisch von Ferro- u. Ferrilösung u. Titrierung des aufgefangenen J möglich ist. Letztere Methode kann auch zur *Bestimmung der Jodsäure* angewendet werden. Die Rk. zwischen JH u. Ferrisalz nach der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2JH = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + J_2$$

erscheint umkehrbar in dem Sinne, daß durch Erwärmung von J mit angesäuerter Ferrolösung auf 100°, nach Verdampfung des überschüssigen J, ein Gleichgewicht zwischen Ferro- u. Ferrisalz entsteht, welches aber bei steigender Konzentration durch Vermehrung der Ferrosalzmenge verschoben wird. (ZA. **29**. 272—80. [23/2.] Ondshoorn b. Leiden.) HEFELMANN.

F. A. Gooch und **P. E. Browning**, *Bestimmung von Jod in Haloidsalzen.* Die Substanz, welche nicht mehr Chlorid, Bromid oder Jodid enthalten sollte, als 0,5 g Chlor, Brom- oder Jodkalium entspricht, wird in einer ERLENMEYER'schen Flasche von 300 ccm Inhalt gelöst, mit einer wss. Lsg. von 2 g primärem Kaliumarseniat KH_2AsO_4, sowie 20 ccm eines Gemisches gleiches Vol. Schwefelsäure u. W. versetzt u. dann mit W. auf 100 ccm oder etwas mehr aufgefüllt. Man giebt nun eine Platinspirale in die Flasche u. kocht auf 35 ccm ein. Es ist sehr darauf zu achten, daß die Konzentration nicht weiter als 35 ccm getrieben wird, da sonst Verlust an Arsenchlorür u. Reduktion von Arseniat durch das Bromid erfolgen kann. Man kann auch ohne merklichen Fehler nur bis 40 ccm einengen. Die hinterbliebene Fl. läßt man abkühlen, neutralisiert nahezu mit Ätznatron und dann vollständig mit primärem Kaliumcarbonat, von dem man einen Überschuß von 20 ccm seiner gesättigten Lsg. zugiebt. Hierauf wird die arsenige Säure durch eingestellte Jodlösung in Ggw. von Stärke titriert. (JACh. **4**. 124; ChZRep. **14**. 187. 5/7.) SACHSSE.

Brenstein, *Die Prüfung von Kaliumjodid auf Nitrat, sowie diejenige von Salzsäure auf freies Chlor.* Nitrate werden im JK bekanntlich dadurch nachgewiesen, daß man zu einer H entwickelnden Mischung von Zn u. HCl etwas des zu unters. KJ, sowie einige Tropfen volumetrischer Jodzinkstärkelösung setzt. Es darf keine Blaufärbung eintreten. Vf. fand nun, daß völlig nitratfreie JK-Sorten die Blaufärbung lieferten, weil die angewendete HCl Spuren freien Cl enthielt. Und zwar war letzteres in der Säure durch frisch bereitete Jodzinkstärkelösung, welches Prüfungsmittel die Pharmakopöe vorschreibt, nicht nachzuweisen. Es zeigte sich bei dieser Gelegenheit, daß volumetrische Jodzinkstärkelösung als empfindliches Reagens auf freies Cl in HCl nicht gelten darf. Aus Zweckmäßigkeitsrücksichten will Vf. dieses Reagens dennoch beibehalten, wünscht aber, daß die Prüfung des JK auf Nitrat etwa folgendermaßen abgeändert werde: „Nachdem man in verd. HCl durch Hinzufügen von reinem Zn eine lebhafte H-Entwickelung hervorgerufen hat, lasse man dieselbe mindestens 8—10 Minuten anhalten u. füge erst jetzt die mit etwas volumetrischer Stärkelösung versetzte JK-Lsg. hinzu; es darf weder sofort noch nach einiger Zeit eine Violett- oder Blaufärbung eintreten." Innerhalb 8—10 Minuten ist jede etwa vorhandene Spur freien Cl in HCl gebunden, bezw. beseitigt, wie Vf. ermittelt hat. (PZtg. **35**. 400. Osnabrück.) HEFELMANN.

Allen Hazen u. **Harry W. Clark**, *Über die Einwirkung der Temperatur auf*

die Bestimmung des Ammoniaks nach Nefsler. Wenn man Lagg. von Ammoniaksalzen mit Alkali im Überschufs versetzt, dest. u. im Destillat den NH_3 kolorimetrisch nach NESSLER bestimmt, so erhält man zuweilen Zahlen, die um 5—15% zu gering sind. Dies wird aber nicht durch unvollkommene Verdichtung des NH_3 im Kühler hervorgerufen, sondern schreibt sich davon her, dafs gewöhnlich das NH_3-haltige Destillat kälter ist als die Vergleichsprobe, u. dafs die Temperatur auf die Färbung der Fl. mit NESSLER's Reagens von grofsem Einflufs ist. Es ist am besten Destillat u. Vergleichsprobe über Nacht in demselben Raum stehen zu lassen, ehe man die kolorimetrische Bestimmung des NH_3 vornimmt. (AmCh. **12**. 425—26; Lawrence. Exp. Station. Mars.) BODLÄNDER.

Allen Hazen, *Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks in Sand und Abwässern.* Bei der Bestimmung des Albuminoidammoniaks im, Filtersande, bewirkt man die Dest. zweckmäfsig im Dampfstrome. Man erhitzt NH_3-freies W. in einem Kolben, läfst den Dampf durch einen zweiten Kolben, in dem sich der Sand u. die Permanganatlösung befinden, streichen u. kondensiert dann im Kühler. Auch für die NH_3-Bestimmung in Abwässern eignet sich die Dest. im Dampfstrome. (AmCh. **12**. 427—28; Lawrence. Exp. Station. Mars.) BODLÄNDER.

B. Kühn und **O. Saeger**, *Versuche zur quantitativen Bestimmung des Arsens nach dem Marsh'schen Verfahren. Verhalten des Arsenwasserstoffs zu Ätzkali.* Nach der von POLENSKE (**89**. II. 58) angegebenen Methode kann man nur kleine Mengen Arsen — bis 5 mg — unter Verbrauch von 80—100 g Zink im MARSH'schen Apparat quantitativ bestimmen. Es gelingt aber auch gröfsere Mengen arseniger Säure — bis 0,119 g in 25 ccm W. — vollständig in Arsenwasserstoff und Arsen überzuführen. Die Abscheidung des Arsenspiegels erfolgt in einem 165 cm langen schwerschmelzbarem Glasrohre, von dem 80 cm von 10—12 mm Dicke in einem Verbrennungsofen liegen, der durch 24 Bunsenbrenner erhitzt wird. Vor dem Ofen hat das Rohr eine Länge von 25 cm und 5 mm innere Weite, hinter demselben ragt noch ein 60 cm langes, ebenfalls 5 mm dickes, Stück heraus. Die Abscheidung des Arsens erfolgt in dem hinteren Teil, der durch 3 Bunsenbrenner erhitzt wird. Zur Prüfung, ob noch Arsenwasserstoff aus der Entwickelungsflasche kommt, dient Erhitzung des vorderen Teiles des Rohres; ein dort etwa auftretender Arsenspiegel wird durch die Flamme vorgetrieben und nach einiger Zeit wird von neuem geprüft. Die Gasentwickelung mufs eine regelmäfsige sein, das Gas wird in Bleilsg. gewaschen und in Chlorcalciumröhren getrocknet und nach dem Passieren des Erhitzungsrohres noch durch Silberlsg. geleitet. Ist sämtliches Arsen abgeschieden, so werden die entstandenen kleineren Spiegel durch Glühen in einem Wasserstoffstrome von, dem ursprünglichen entgegengesetzter Richtung mit dem gröfsten vereinigt, das Stück der Röhre in dem sich dieser befindet, wird ausgeschnitten, gewogen, von Arsen durch Behandlung mit konz. HNO_3 befreit und zurückgewogen. Die in vier Kontrolversuchen erhaltenen Mengen Arsen sind um 0,6—3,3% ihres Gewichtes geringer als die angewandten. — Die viel verbreitete Annahme, dafs Arsenwasserstoff durch Ätzkali nicht angegriffen werde, ist falsch. Wurde zwischen dem letzten Chlorcalciumrohr und dem Glührohr ein Rohr mit festem, trocknem Ätzkali eingeschaltet, so traten Verluste von 7,7 bis 25,7 mg bei 83,7 bis 57,3 mg angewandten Arsens ein. (B. **23**. 1798—1803. 17/6. Berlin.). BODLÄNDER.

J. M. Van Bemmelen, *Bestimmung des Wassers, des Humus, des Schwefels, der in den colloidalen Silikaten gebundenen Kieselsäure, des Mangans etc. im Ackerboden.* Die Ackererde enthält nach dem Vf. colloidalen Humus u. colloidales Silikat. Die Colloide halten W. mehr oder weniger zurück u. zwar in Abhängigkeit: 1. von der Zus. u. von dem molekularen Gleichgewichtszustande derselben, 2. vom Drucke des Wasserdampfes des Raumes, 3. von der Temperatur, u. zwar geschieht dies in

Mengenverhältnissen, die keiner chemischen Formel entsprechen. Bei jeder Temperatur ist also die Menge des absorbierten W. verschieden, die das Colloid in mit Wasserdampf ganz oder teilweise gesättigtem Raume festhalten kann. Die Menge W., die lufttrockene Erde also bei 100° abgiebt, hat keine besondere Bedeutung, u. es hat daher keinen besonderen Wert, die Zahlen der Analyse auf bei 100° oder 110° getrocknete Erde zu berechnen. Vf. hat es vorgezogen, zum Vergleichspunkte die über Schwefelsäure getrocknete Erde zu wählen, also den Punkt, bei welchem die Dampfspannung des W. in der Erde bei + 15° sich Null nähert. Das W., das dann noch in der Erde zurückbleibt, bezeichnet Vf. als stark gebundenes W. Der *Humusgehalt* wurde gefunden durch Multiplikation des C-Gehaltes mit 1,724. Die *Kohlensäure der Carbonate* mufs bei gewöhnlicher Temperatur ausgetrieben werden, da beim Erhitzen bis zum Sieden CO_2 aus dem Humus gebildet wird. Der *Glühverlust* kann nur bei Erden, die keine Carbonate und Chloride oder S-Verbb. enthalten, als die Summe von Humus u. W. betrachtet werden. Durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak darf die Korrektion für die ausgetriebene CO_2 nicht ausgeführt werden, weil die geglühte MgO ihre CO_2 nicht vollständig wieder aufnimmt, und weil Umsetzungen mit den Chloriden und dem Kalk der Humate stattfinden können. Das *stark gebundene W.* leitet Vf. einerseits aus der Differenz zwischen Glühverlust u. dem Humus ab, andererseits aus der Differenz zwischen dem bei der Elementaranalyse erhaltenen W. u. dem W., welches dem berechneten Wasserstoff des Humus entspricht. Die Bestimmung der *Schwefelsäure* u. des Schwefels bietet verschiedene Schwierigkeiten. Ein kleiner Teil der ersteren kann als in W. unl. Sulfat zugegen sein, weiter kommt immer etwas S in dem Humus vor. Im wss. Auszuge kann die Schwefelsäure nur dann bestimmt werden, wenn nur eine Spur Humus mitgelöst ist. Ist viel davon u. auch Eisenoxyd in Lsg., wie dies beim sauren Auszuge der Fall ist, so müssen beide entfernt werden. Durch Schm. des Rückstandes mit Soda u. Salpeter kann man beides ausführen, wobei man indes den organischen S mit zu Schwefelsäure oxydiert. Die *Kieselsäure* in den colloidalen Silikaten wird nach Behandlung der Erde mit Säuren durch verd. Kali ausgezogen. Das *Mangan* wurde nach CARNOT (89. I. 144) bestimmt. (LVSt. **37**. 279—90. [1/12. 89.] Leiden.) SACHSSE.

G. Klemp, *Beitrag zur Wertbestimmung des Zinkstaubes.* Vf. bespricht die zur Wertbestimmung des Zinkstaubes vorgeschlagenen Methoden von FRESENIUS, BEILSTEIN u. JAWEIN, BARNES, MORSE, TOPF, WEIL u. DREWSEN. Von diesen Verfahren hat sich dasjenige von DREWSEN (ZA. **19**. 50) in der Praxis am meisten eingebürgert. Es beruht auf der Reduktionswirkung des Zn in saurer Lsg. Bei Ggw. überschüssiger, mit H_2SO_4, angesäuerter Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ von bestimmter Konzentration entweicht kein H, in dem dieser CrO_3 zu Cr_2O_3 reduziert. Durch Anwendung bekannter Mengen $K_2Cr_2O_7$ und Zurücktitrieren des im Überschusse angewendeten mittels $FeSO_4$-Lsg. erfährt man durch einfache Rechnung die Menge des im Zn-Staub enthaltenen Zn. Diese Methode liefert, wie schon TOPF fand, zu niedrige Resultate. Da Zn-Staub sehr häufig in alk. Lsg. zur Verwendung gelangt, so vers. Vf., Zn in alk. Lsg. zu bestimmen und entschied sich schliefslich für ein jodometr. Verfahren mittels Kaliumjodat. Letzteres wirkt gemäfs nachstehender Gleichungen auf Zn in alk. Lsg. ein:

$$15\,Zn + 30\,KOH = 15\,Zn(OK)_2 + 15\,H_2;$$
$$5\,KJO_3 + 15\,H_2 = 5\,KJ + 15\,H_2O;$$
$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + J_6.$$

Somit entsprechen 15 Zn : 6 J oder 5 Zn : 2 J u. 0,1 Zn. 0,407799 g J, 0,1356 g KJO_3 u. 0,086 g KOH.

Vf. benutzte eine KJO_3-Lsg., welche in 300 ccm 15,25 g KJO_3 enthielt. Dieselbe ist sehr haltbar u. scheidet beim Vermischen mit konz. Laugen kein KJO_3

aus. Für 0,1 g Zn-Staub verwendete er 3 ccm der KJO_3-Lsg. u. 10 ccm KOH-Lsg. mit 370 g KOH im Liter; auch eine NaOH-Lsg. (300 g im Liter) ist verwendbar.

Ausführung. Man wägt 0,5—0,1 g Zinkstaub in einem Röhrchen ab u. schüttet dieselben in ein trockenes, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes 200 ccm-Fläschchen. Hierauf gießt man in einem Akte zu dem Zinkstaub eine Mischung von 3 ccm KJO_3-Lsg. u. 10 ccm KOH-Lsg. u. schüttelt das Fläschchen, nachdem man vorher eine beliebige Menge Glasperlen zugegeben hat, 5 Minuten gut durch. Der Inhalt des Fläschchens wird hierauf, ohne zu filtrieren, in einen 250- oder 500 ccm-Kolben gespült, mit W. bis zum Verschwinden der alk. Rk. nachgespült u. die Fl. zur Marke aufgefüllt. Von der gleichmäßig gemischten Fl. werden 100 ccm abpipettiert u. in die Retorte des TOPF'schen Apparates gebracht, das Gasleitungsrohr eingesetzt, durch einen Trichter verd. H_2SO_4 eingegossen u. die Verb. mit dem CO_2-Apparate hergestellt. In der gekühlten Vorlage ist JK zur J-Absorption (4 g pro 0,5 g Zinkstaub in 20 ccm W. gel. enthalten; auch in das Schutzrohr des TOPF'schen Apparates giebt man etwas JK-Lsg. Man leitet zuerst CO_2 durch den Apparat, erwärmt die Retorte erst gelinde, später bis zum lebhaften Kochen so lange, bis der Retorteninhalt völlig farblos geworden ist, was meist nach etwa 20 Minuten der Fall ist. Der Inhalt der Vorlagen wird in einem größeren Kolben vereint, sowohl Vorlagen als auch Retortenhals mit W. nachgespült u. hierauf möglichst genau bis zum Verschwinden der Gelbfärbung Natriumthiosulfatlsg. zufließen gelassen, Stärkelsg. (nach LINTNER) zugegeben u. schließlich mit der Jodlsg. zurücktitriert.

Bei Ggw. von Pb oder Fe wird das Resultat der Zn-Bestimmung herabgedrückt, indessen nur um ein geringes. Die Resultate stimmen mit denen nach der FRESENIUS'schen Methode gut überein; die TOPF'sche Methode lieferte etwas höhere, die DREWSEN'sche erheblich niedrigere Zahlen.

Vf. hofft, in analoger Weise Al, vielleicht auch in Legierungen, bestimmen zu können, u. will darüber später berichten. (ZA. **29**. 253—66. [4.] Budapest.) HEFELM.

Delfo Coda, *Zur Bestimmung des Zinks in seinen Erzen.* Vf. verwirft die gewöhnliche Methode der Zn-Bestimmung, welche auf der Trennung des Zn u. Fe durch NH_3 u. $(NH_4)_2CO_3$ beruht, weil der Fe-Nd. stets Zn enthält, welche der darauf folgenden titrimetrischen Zn-Bestimmung mittels Na_2S entgehen. Der Zn-Verlust läßt sich bis auf 0,1% herabmindern, wenn man den Fe-Nd. wieder in HCl löst, mit NH_3 fällt, nach 24 stünd. Stehen filtriert u. das zweite Filtrat dem ersten hinzufügt. Andere Analytiker haben vorgeschlagen, den durch NH_3 gefällten Fe-Nd. durch Kochen zu dehydratisieren; dadurch verliert das Eisenoxyd teilweise die Eigenschaft, ZnO mit niederzureißen, so daß die Zn-Verluste etwa eben so gering sind, als bei der oben erwähnten doppelten Fällung des Fe.

Genaue Zn-Bestimmung. Die Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Eisenhydroxydes, in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ u. Zn nur das erstere mit sich zu reißen, wodurch das Zn vollständig frei bleibt. Man löst 2,5 g Zinkerz in 15—20 ccm Königswasser, dampft zur Trockne ein, fügt dann 15—20 ccm H_2SO_4 hinzu u. erhitzt noch einmal, bis die weißen H_2SO_4-Dämpfe bekunden, daß alle HCl u. HNO_3 vertrieben ist. Bei Ggw. von Cu, Cd etc. verd. man u. schlägt diese Metalle mit H_2S nieder, filtriert u. kocht, bis der H_2S vertrieben ist. Wenn nur Pb vorhanden ist, genügt es, die Lsg. mit W. zu verdünnen u. zu filtrieren. Zu dem Filtrate, welches nur Fe, Zn (Mn u. Alkalien) enthält, fügt man NH_3 bis zur neutralen Rk., nachher 40 ccm NH_3, welches $^1/_4$ $(NH_4)_2CO_3$ enthält. Die Fl. erwärmt sich wegen der Bild. von $(NH_4)_2SO_4$. Fe fällt sofort frei von Zn aus, da dessen Stelle von $(NH_4)_2SO_4$ eingenommen wird. Nach Abkühlung des Kolbens wird derselbe mit W. bis auf 500 ccm gefüllt u. durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Man nimmt vom Filtrate drei Proben von 100 ccm heraus, welche auf 250 ccm verd. werden; jede derselben enthält das Zn von 0,5 g Erz. Die Maßfl. wird in der Weise bereitet, daß

man eine bestimmte Menge reines Zn in 4 ccm HCl löst; die Menge soll jedoch annähernd der in 0,5 g Erz vermuteten Zn-Menge gleich kommen. Man verd. die Lsg., alkalisiert sie mit 20 ccm NH_3 u. verd. noch einmal auf 250 ccm. Zum Fällen des Zn aus der Mafsfl. u. aus der Lsg. bedient man sich einer MOHR'schen Bürette, welche eine 2%ige Lsg. von kryst. Na_2S enthält; als Indikator für die vollständige Ausfällung wendet man eine 8%ige Lsg. von Nitroprussidnatrium an, welche man in Tropfen von ca. 5 mm auf einem getrockneten Porzellanteller verteilt. Hat man das Zn in beiden Lsgg. durch Na_2S fast vollständig gefällt, so läfst man das ZnS sich absetzen, bis eine durchsichtige Schicht über dem Nd. erscheint, nimmt mit einer Pipette eine kleine Menge Fl. u. läfst davon auf einen der Indikatortropfen fallen, bis der Tropfen 30 mm Durchmesser annimmt.

Erscheint die bekannte Rotfärbung, welche freies Na_2S anzeigt, nicht, so giebt man zu den zu titrierenden Lsgg. $^1/_2$ ccm Na_2S-Lsg. hinzu, schüttelt, läfst wieder absetzen und wiederholt die Operation, bis die Rotfärbung eintritt. Wenn eine der Fll. eine schwächere Färbung zeigt, so sucht man die gleiche Nuance zu erreichen durch kleinere Zusätze von $^1/_{10}$ ccm Na_2S-Lsg. Nach beendeter Titration schüttelt man die Lsg. u. prüft auf freies Na_2S, da sich die Na_2S-Lsg. manchmal nicht gleichmäfsig verteilt. Vorsichtshalber fügt man daher nach beendeter Titration noch $^2/_{10}$ ccm Na_2S-Lsg. hinzu, schüttelt stark u. prüft nach einer halben Stunde die Färbung, bis sich bei beiden Lsgg. die gleiche Intensität zeigt. Nennt man a das bekannte Zn-Gew. der Mafsfl., b die ccm Na_2S-Lsg., welche zur Fällung des reinen Zn erforderlich waren, und c diejenigen, welche bei der Erzlsg. verbraucht wurden, so ist der Zn-Gehalt des Erzes: $\frac{200.a.c}{b}$ %.

Der Fe-Nd. enthielt 3,5% $(NH_4)_2SO_4$, jedoch keine Spur Zn. Fügt man dem NH_3 kein $(NH_4)_2CO_3$ hinzu, so geht noch 0,1% Zn verloren. Das rationellere Verfahren, Lösen des Zn mittels H_2SO_4, erwies sich als umständlicher, wenn auch als ebenso scharf. Fehler, welche durch das Niederschlagen erheblicher Mengen Pb, Ni, Co, Cu, Cd u. As entstehen, läfst Vf. bei seinem Verfahren unberücksichtigt, da deren Einfluſs anderweitig eingehend studiert worden ist. (ZA. **29**. 266—71. [24/1.] Monteponi.) HEFELMANN.

L. Blum, *Über die volumetrische Bestimmung des Zinks nach Ed. Donath und G. Hattensaur*. DONATH und HATTENSAUR veröffentlichten kürzlich (**90**. I. 731) eine Methode zur Titration des Zn in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung mittels Ferrocyankaliumlsg. Zn soll als Zinkferrocyanür gefällt werden, während Fe gelöst bleibt. Entgegen C. FAHLBERG, wiesen GALETTI, ROB. W. MAHON u. Vf. darauf hin, daſs bei Ggw. von Mn zugleich mit dem Zn auch das Mn als Manganferrocyanür ausfällt. Die DONATH-HATTENSAUR'sche Methode giebt deshalb, bei gleichzeitiger Ggw. von Mn, zu hohe Resultate, weshalb sie für viele Fälle unbrauchbar sein dürfte. (ZA. **29**. 271—72. Esch a. d. Elz.) HEFELMANN.

John C. Umney, *Notiz über eine officinielle Reaktion auf Physostigmin*. In der englischen Pharmakopoe ist angegeben, daſs die wss. Lsg. des Physostigmins beim Eindampfen zur Trockene einen bläulichen Rückstand hinterlassen soll, dessen angesäuerte Lsg. mit blauer und roter Farbe dichroitisch ist. Die Angabe ist nicht korrekt; die Rk. gelingt nur wenn man die Lsg. des Physostigmins mit NH_3 eindampft. (PTr. [3.] **1044**. 1061.) BODLÄNDER.

F. Obermayer, *Modifikation der Jaffé'schen Indicanprobe*. Vf. wendet hierbei als Oxydationsmittel Eisenchlorid an, von dem es schon lange bekannt ist, daſs es indoxylschwefelsaure Salze quantitativ in Indigblau überführt u. das den anderen Oxydationsmitteln gegenüber den groſsen Vorteil bietet, das gebildete Indigblau nicht weiter zu verändern. Der Harn wird mit Bleizuckerlsg. mit Vermeidung eines be-

deutenden Überschusses ausgefällt, durch ein trockenes Filter abfiltriert, das Filtrat mit dem gleichen Volum rauchender HCl, welche in 1000 Tln. 2—4 Tle. Eisenchlorid enthält, ein bis zwei Minuten tüchtig durchgeschüttelt. Dann wird mit Chlf. das Indigblau aufgenommen, wobei sich die gefärbte Fl. rasch, vollkommen klar, durchsichtig u. rein blau absetzt, so daſs sich dieses Verfahren zur Ausführung quantitativer Bestimmungen auf kolorimetrischem Wege sehr eignet. (Wiener klin. Wochenschr. 1890. Nr. 9; CPh. **4**. 155. 21/6.) SACHSSE.

J. Weirich, *Neue praktische Methode zum Nachweise fremder Farbstoffe im Weine.* Vf. gründet ein Prüfungsverfahren auf fremde Farbstoffe im Weine auf das verschiedene Verhalten, welches Farbstoffe, auf dünner Unterlage ausgebreitet, bei Einw. von Licht u. Luft zeigen. Der Nachweis verzichtet auf chemische Reagenzien u. Operationen, u. soll selbst unter der Hand des Laien sichere Resultate liefern. Zur Prüfung bestreicht man weiſses, undurchlässiges Papier von guter Qualität mit dem zu prüfenden Weine mittels eines Pinsels, läſst den Wein einen Augenblick mit dem Substrate in Berührung, darauf abtropfen u. den Rest in Ggw. von Licht u. Luft eintrocknen. Bald nach der Bestreichung, sowie nach 24 Stdn. zeigt jeder Weinfarbstoff eine charakteristische Nuance, die zu seiner Erkennung benutzt wird. Natürliche Weinfarbstoffe, sowie andere natürliche Farbstoffe verfärben sich beim Eintrocknen sämtlich, während die Nuance der künstlichen Farbstoffe ganz oder fast ganz stehen bleibt. Vf. giebt eine Klassifikation der Weine nach den verschiedenen Verfärbungen u. Nuancen beim Eintrocknen in Ggw. von Luft u. Licht. (Msc. [4.] IV. 689—99. [1.] Brest.) HEFELMANN.

Mathew A. Adams, *Bemerkungen über das Hopfenbitter und Unterscheidung von Quassiabitter und anderen Hopfensubstituten.* Vf. unterscheidet die Bitterstoffe in fixe u. flüchtige. Flüchtige sind solche, welche durch Fermentwirkung ihren Charakter ganz oder teilweise verlieren u. deren bitterer Geschmack nach 2—3 stünd. Kochen mit $2^1/_2$%iger H_2SO_4 ganz verschwindet. Der Hopfenbitter, dem Vf. eine glykosidische Natur beilegt, gehört zu den flüchtigen, Quassia u. deren Verwandte zu den fixen Bitterstoffen.

Zur Trennung des Hopfenbitters von Quassia u. anderen Substituten erhitzt Vf. die Abkochung zum Sieden, setzt Bleiessig hinzu, bis kein Nd. mehr erfolgt. Man läſst noch einige Zeit weiter kochen, filtriert vom Nd. ab u. versetzt das Filtrat mit H_2SO_4 in deutlichem Überschusse. Das $PbSO_4$ filtriert man ab u. erwärmt das klare Filtrat gelinde, bis es auf ein geringes Volum durch Verdampfen eingeengt ist. Darauf neutralisiert man die Säure mit Kreide u. filtriert ab. War nur Hopfen in der Abkochung zugegen, so ist der bittere Geschmack jetzt vollständig geschwunden. Quassiabitter u. andere Hopfensubstitute behalten unter diesen Umständen ihren bitteren Geschmack u. sind neben Hopfenbitter auf diese Weise zu erkennen. Vf. empfiehlt dieses Verfahren nicht nur zur Prüfung von Bitterstoffen des Handels, sondern auch zum Nachweise fremder Bitterstoffe im Biere. Hopfenbitter, aus altem Hopfen dargestellt, behielten unter diesen Umständen den bitteren Geschmack. Bei diesen Präparaten versetzte Vf. die sd. Abkochung mit $Ba(OH)_2$ bis zur alk. Rk., wodurch ein schokoladenbrauner Nd. entstand, von dem abfiltriert wurde. Das rosenrote Filtrat wurde mit H_2SO_4 angesäuert, filtriert u. auf $^1/_4$ seines Volums eingedampft, worauf der gröſste Teil des bitteren Geschmackes verschwunden war. Alsdann behandelte Vf. die Fl. weiter, wie oben beschrieben, mit Bleiessig etc. und erhielt auf diese Weise schlieſslich ein völlig entbittertes Prod. Vf. widmet schlieſslich noch der physiologischen Wirk. der Hopfensurrogate eine eingehende Betrachtung. (Anl. **15**. 121—29. 6. [5.].) HEFELMANN.

F. Vité, *Kritische Studien über die Bestimmung des Caffeïns im Thee.* Das Gesamtresultat der vergleichenden Unterss., welche Vf. angestellt hat, kann dahin

zusammengefafst werden, dafs in bezug auf Zuverlässigkeit die Methoden HILGER (ZIEMSSEN-PETTENKOFER, Handb. f. Hyg. 1. 278; Ar. **23**. 827) u. von SCHIMOYAMA (Orig.-Arb. über Japanische Theekultur) den gröfsten Wert besitzen. Ihnen stehen die Methoden von WAAGE (Ar. 1887), MARKOWINKOFF (**76**. 728), EDER (**79**. 348) u. LÖSCH (**87**. 584) zunächst. Im reinsten Zustande erhält man das Caffeïn nach der Methode HILGER. Vf. hat letztere noch vereinfacht u. schlägt ihre Ausführung in folgender Weise vor: 5 g Theepulver (Haarsiebmaschenweite 4 qmm) werden dreimal 1 Stunde lang mit je 300 ccm W. extrahiert, die Auszüge auf das vierfache Volum direkt eingeengt, mit frisch gefälltem Bleihydroxyd noch unter Zusatz von grobkörnigem Sand vermischt. Die Mischung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Hilfe eines Extraktionsapparates mit Chloroform ausgezogen (drei Stunden lang). Der nach dem Vertreiben des Chloroform bleibende Rückstand wird in h. W. gel., das Filtrat im gewogenen Krystallisationsschälchen verdunstet, der Rückstand bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet u. dann gewogen. Das Extrahieren der Theeblätter mit W. geschieht zweckmäfsig in einem geräumigen Sieb von Eiform, welches man der später zu ersparenden Kolatur wegen mit einer dichten Mullgaze umgiebt. Das Sieb hängt man in die erforderliche Menge W. ein. (Mitteil. a. d. pharm. Inst. u. Lab. Erlangen. 3. Heft. 113—43; Arb. a. d. kgl. Unters.-Anst. München 1890.) PROSKAUER.

M. Hönig, *Zur Bestimmung der Rohfaser und der Stärke.* Vf. hat beobachtet, dafs Eiweifs beim Erhitzen mit Glycerin auf 210° in eine in W. wie auch in Ätheralkohol, l. Modifikation übergeführt wird u. auf diese Thatsache ein Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser u. der Stärke gegründet. Zum Erhitzen verwendet Vf. ein dem ANSCHÜTZ'schen F.-Bestimmungsapparate ähnliches Glasgefäfs, das sich von jenem nur durch die Gröfsenverhältnisse (Höhe 22 cm) u. dadurch unterscheidet, dafs der eprouvettenähnliche Einsatz (3,5 cm weit) mit dem Erhitzungsgefäfse nicht verschmolzen, sondern in dasselbe eingeschliffen u. zum Herausnehmen eingerichtet ist. Als Erhitzungsflüssigkeit dient konz. H_2SO_4. (Den Apparat fertigt C. WOYTACEK, Wien.) Ausführung. 2 g möglichst fein zerkleinerte Substanz trägt man in die trockene Eprouvette ein, giebt 60 ccm möglichst wasserfreies Glycerin hinzu u. erhitzt unter fleissigem Umrühren bis auf 210°. Von 150—190° giebt das Glycerin unter Schäumen sein W. ab. Die Aufschliefsung ist in einer halben, längstens dreiviertel Stunde beendet, worauf man die Glycerinlösung bis auf etwa 130° abkühlen läfst. Um dasselbe zu beschleunigen, empfiehlt es sich, die Eprouvette aus dem H_2SO_4-Bade herauszuheben u. in ein Becherglas zu bringen, während man die Öffnung des Erhitzungsgefäfses bedeckt. — Die abgekühlte Lsg. wird nun in dünnem Strahle in 200 ccm 95%igem A. unter Umrühren eingegossen, u. die an den Wänden der Röhre gebliebenen Fl.-Reste u. Rohfaserteilchen mit Hülfe von h. W., das man in einer kleinen, einen sehr dünnen Strahl liefernden Spritzflasche bereit hält, ausgespült. 50 ccm h. W. genügen. Nachdem man hierauf die etwas verd. alkoh. Lsg. innig gemischt u. vollständig hat abkühlen lassen, werden noch um einerseits vollständige Fällung der Stärkeumsetzungsprodukte zu erzielen, andererseits die Fl. leichter filtrierbar zu machen, 50—60 ccm Ä. hinzugefügt, gemischt u. nach dem Absitzen des Nd. durch ein Faltenfilter filtriert. Der voluminöse, grofsflockige Nd. läfst sich durch Waschen mit Alkoholäther (5 : 1) schnell vom Glycerin befreien. Filter samt Nd. trocknet man auf einer Thonplatte, u. spritzt den Nd. darauf mit 100—150 ccm h. W. in einen Kochkolben. Man erhitzt die Fl. bis zur Verjagung allen A. Nachdem dies geschehen, giebt man 10 ccm HCl (D. 1,125) u. erhitzt bei aufgesetztem Kühlrohr ½ Stunde lang im sd. Wasserbade, wobei Cellulose völlig unverändert bleibt. Die auf tariertem Filter gesammelte Rohfaser wird gut ausgewaschen, bei 110° getrocknet u. gewogen. Da die so gewonnene Rohfaser in maximo nur 1% N enthält, ist nur die Asche von dem Rohfasertrockengewicht abzuziehen. — Das

salzsaure Filtrat bringt man auf 250 ccm, hebt hiervon 200 ccm ab, setzt zu diesen noch 12 ccm HCl (D. 1,125), invertiert $2^1/_2$—3 Stunden im sd. Wasserbade mit aufgesetztem Kühlrohr u. verfährt im übrigen, wie bei der gewichtsanalytischen Best. des Zuckers mit FEHLING'scher Lsg. — Die Beleganalysen weisen sehr gute Resultate auf. (ChZ. **14**. 902—3. HEFELMANN.

W. Camerer, *Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Harn.* In einer früheren Arbeit (**89**. II. 817) hat Vf. empfohlen, die Harnsäure nach SALKOWSKI mit Silbernitrat zu fällen und dann den N-Gehalt des ausgewaschenen Harnsäuresilberniederschlags zu ermitteln, während SALKOWSKI u. nach ihm LUDWIG die Harnsäure daraus in Substanz darstellen. Diese Methoden sind noch mit kleinen Mängeln behaftet, zu deren Beseitigung die folgende Unters. beitragen soll. Alle, die sich damit beschäftigt haben, haben gefunden, daſs ein Verlust an Harnsäure unvermeidlich ist, wenn man die Ag-Methode auf Lsgg. von reiner Harnsäure anwendet. Eine Beseitigung dieses Defizits erschien jedoch nicht unmöglich. Vf. hatte beobachtet, daſs bei allen Sorten von Filtern, welche er benutzte, das Filtrat in einer gewissen Periode des Auswaschens eben merklich trübe wurde. Nur die Faltenfilter von SCHLEICHER u. SCHÜLL halten mit seltenen Ausnahmen den Ag-Nd. vollkommen zurück, u. Vf. stellte diese neuen Verss. ausschlieſslich mit diesen Filtern an, bei welchen von einem Harnsäuredefizit nichts mehr zu bemerken war.

Der aus Harn erzeugte Ag-Nd. enthält nicht nur Harnsäure, sondern auch andere N-haltige Stoffe, namentlich die sogen. Xanthinkörper. HERRMANN u. CZAPEK haben sich bemüht zu ermitteln, wie viel von dem Ag nicht an Harnsäure, sondern an die anderen N-haltigen Substanzen gebunden ist. Des Vf.s Bemühungen, die Verhältnisse des N zu ermitteln, scheiterten früher daran, daſs das Verfahren von SALKOWSKI, mit welchem er die N-Bestimmung vergleichen wollte, nicht ganz zuverlässig ist. Es waren also neue Verss. sowohl nach der N-Methode als nach LUDWIG nötig. Das Verfahren von LUDWIG macht mehr Schwierigkeiten, als nach der Beschreibung zu erwarten ist, u. Vf. beschreibt den von ihm eingeschlagenen Weg. Nach HERRMANN sind 7,8% nach CZAPEK 10% des Ag nicht an Harnsäure, sondern an andere N-haltige gebunden. Aus den Analysen des Vf.s ergiebt sich als 10,9 als Mittel. Auf die speziellen Ausführungen, sowie auf die physiologischen Resultate, welche Vf. mitteilt, muſs verwiesen werden. (ZB. **27**. 153—71. 29/6.) SACHSSE.

Richard Hammerschmidt, *Verallgemeinerung der Clerget'schen Methode.* Aus den Beobachtungen von WILHELMY u. OSTWALD, wonach die Wirkung der Säure auf den Zucker in einer gegebenen Zeit dem Prod. der aufeinander wirkenden M. proportional ist, ergiebt sich die Formel:

$$\log \frac{b-x}{b} = -kt,$$

worin b die anfängliche Menge des Zuckers, x die Menge des invertierten Zuckers, k die Inversionskonstante und t die Zeit ist; mit Zunahme der Zeit in arithmetischer Reihe wächst die Menge des Zuckers in geometrischer Reihe. Ist in einer gegebenen Zeit die Inversion bis zur Hälfte vorgeschritten, so enthält die Lsg. nach der 15 fachen Zeit nur noch $0{,}5^{15} = 0{,}000\,0306$ oder 0,003% der ursprünglichen Menge Zucker, also eine verschwindende Gröſse u. man kann annehmen, daſs die Inversion vollkommen ist, wenn die 15 fache zur Invertierung der Hälfte des Zuckers nötige Zeit verstrichen ist. Daraus ergiebt sich:

$$\log \frac{b-{}^1/_2 b}{b} = \log 0{,}5 = -0{,}301\,0300 = -kt$$

oder, wenn die Inversionskonstante C nach OSTWALD = 10 000 k gesetzt wird:

$$t = \frac{3010{,}3}{C}$$

und für die Zeitdauer T der vollkommenen Inversion:

$$T = 15\,t = \frac{45154{,}5}{C}.$$

Vf. bestimmte experimentell für verschiedene Temperaturen u. Konzentrationen der HCl die Inversionskonstanten bei Anwendung von 13,024 g in 100 ccm Lsg.:

Temperatur	Inversionskonstante bei Anwendung von 5 ccm Säure	10 ccm Säure	15 ccm Säure	20 ccm Säure
0	0,7	1,64	3,41	6,42
10	3,3	8,0	16,5	30,4
15	7,4	16,9	35,1	64,4
20	15,1	36,1	74,9	137,7
25	32,33	73	153,1	281,3
30	64,8	145,6	302,4	555,0
35	129,2	295,1	612,0	1 124
40	251,2	573,6	1 190	2 186
50	894,6	2 043	4 237	7 785
60	2 943	6 722	13 940	25 500
70	8 953	20 450	42 410	78 100
80	25 120	57 440	150 000	218 900
90	65 200	148 000	308 800	567 500
100	154 200	352 000	730 200	1341 000

Auch für die daraus berechneten Zeitdauern der vollkommenen Inversion giebt Vf. eine nach der Formel $T = \frac{45154{,}5}{C}$ aus der obigen berechneten Tabelle. Für die Konstante J der Linksdrehung ergeben sich bei Anwendung verschiedener Säuremengen folgende Werte:

Säuremenge in 100 ccm	5 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm
Ganzes Normalgewicht	—34,00	—35,04	—35,95	—36,80
Halbes „	—33,00	—34,12	—35,15	—36,03

(ZRüb. 1890. 465—79; Vereinslaboratorium.) BODLÄNDER.

H. Courtonne, *Handelsuntersuchung der Melassen auf Zucker und Raffinose nach der Lindetschen anstatt nach der Clergetschen Inversionsmethode.* Vf. empfiehlt zur Bestimmung von Zucker und Raffinose die Lindetsche Methode (89. II. 390), die er nur dahin abändert, daſs die direkte Polarisation in einem aliquoten Teil der Zuckerlsg. nach Zusatz von Bleiessig genommen wird, während ein anderer bleifreier Teil der Fl. durch HCl in Ggw. von Zinkstaub invertiert und darauf polarisiert wird. (Sucr. **35**. Nr. 17; ZRüb. 1890. 482—84.) BODLÄNDER.

Max Schneider, *Über die Bestimmung des Weinsteins, der freien Weinsäure und der Äpfelsäure im Weine, nebst kritischen Studien über die im Weine vorhandenen anorganischen Salze.* Die vom Reichsgesundheits-Amte angenommene Methode (**84**. 652) zur Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure eignet sich nach den vergleichenden Unterss., welche Vf. angestellt hat, vorzüglich zur völligen Abscheidung des im Weine vorhandenen Weinsteins, bezw. der in letzteres Salz übergeführten freien Weinsäure. Dennoch entspricht diese Methode nicht genau den thatsächlichen Verhältnissen, sondern liefert stets etwas zu hohe Resultate, da die im Weine vorkommenden sauren Salze bei der Konzentration des Weines zur Sirupkonsistenz auf Zusatz von A. mit dem Weinsteine zum gröſsten Teile mitausgefällt und dann mittitriert werden. Eine exakte Bestimmung des Weinsteins und

der Weinsäure ist nur dann möglich, wenn der (nach b der l. c. veröffentlichten Methode) gefällte Weinstein in kochendem W. gel., mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali genau neutralisiert, eingedampft, verascht und in der Asche die CO_2 bestimmt wird, welche letztere dann auf Weinstein bezw. Weinsäure umzurechnen ist.

Die Best. der Äepfelsäure im Weine ist nach den z. Z. gebräuchlichen Methoden nicht ausführbar, da dieselben eine teilweise Zers. der Äpfelsäure nicht zu verhindern im Stande sind. Einem Verluste an Äpfelsäure läfst sich vielmehr nur dadurch vorbeugen, dafs man den Wein als solchen genau mit $^1/_{10}$ Norm.-Kali neutralisiert, verascht, aus der Asche die CO_2 bestimmt und diese dann auf Weinstein umrechnet. Zieht man von dem so gefundenen Gesamt-Weinstein diejenige Weinsteinmenge ab, welche durch Addition des wirklich vorhandenen Weinsteins und der auf Weinstein umgerechneten Weinsäure gefunden worden, so entspricht der „Weinsteinrest", auf CO_2 bezw. äpfelsaures Kalium umgerechnet, derjenigen Menge Äpfelsäure, welche als im Weine ursprünglich vorhanden angenommen werden darf.

Auf Grund der detaillierten quantitativen Analyse des Weines mufs das Vorhandensein saurer Phosphate des K u. Ca im Weine angenommen werden, denen die Formel K_2HPO_4 und $CaHPO_4$ wohl zukommen dürfte. Die Art und Weise der Verteilung der Mineralbestandteile und Säuren im Weine wird folgende Auffassung wahrscheinlich erscheinen lassen; Kalium ist vorhanden als Weinstein und Kaliumphosphat, Natrium als NaCl, Calcium als Sulfat, sec. Phosphat, Magnesium als tertiäres Phosphat und Eisen als Phosphat. Weinsäure, wenn vorhanden, u. Äpfelsäure sind nicht an Basen gebunden, sondern kommen frei im Weine vor.

Zur quantit. Bestimmung des Weinsteins, der Weinsäure und Apfelsäure ist folgender Untersuchungsgang empfehlenswert: 100 ccm Wein werden unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup eingedampft, der Rückstand wird in einen Kolben übergeführt, mit jeweils geringen Mengen A. von 96 Vol. % und nötigenfalls mit Hilfe eines Platinspatels sorgfältig alles aus der Schale in den Kolben nachgespült, und dann noch soviel A. zugefügt, dafs die Menge des letzteren 200 ccm beträgt; verkorkt wird etwa 12 Std. an einem kühlen Ort stehen gelassen, filtriert u. der Nd. mit Weingeist bis zum Verschwinden der sauern Rk. des Filtrates gewaschen. Das Filter samt Nd. bringt man in den Kolben zurück, l. alles Lösliche in sd. W. und filtriert in ein untergestelltes Becherglas. Das noch h. Filtrat wird sofort mit $^1/_{10}$ Normalalkali aufs genaueste neutralisiert, sorgfältig in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und verascht. In der Asche wird die CO_2 gewichtsanalytisch bestimmt, 1 Mol. CO_2 = 2 Mol. Weinstein. Im weingeistigen Filtrat vom Weinsteinniederschlag wird der A. verdampft, 0,5 ccm einer 20%igen mit Essigsäure deutlich angesäuerten Lsg. von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wss. Fl. die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsäure erleichtert. Das Ganze wird mit Quarzsand wieder eingedämpft, mit A. von 96 Vol. % sorgfältig in einen Kolben gebracht, der A. auf 200 ergänzt und wie oben bei der Weinsteinbestimmung weiter verfahren. 1 Mol. CO_2 = 1 Mol. Weinsäure (bezw. neutrales Kaliumtartrat.)

Zur Bestimmung der Äpfelsäure werden 100 ccm Wein direkt mit $^1/_{10}$ Normalalkali genau neutralisiert, eingedampft, verascht und in der Asche die CO_2 bestimmt. Bei der Berechnung ist, wie oben angegeben, zu verfahren. (Mittlg. pharm. Inst. u. Lab. angew. Chem. Erlangen. 3. Heft. 57—92. Arb. a. d. Kgl. Unters.-Anst. München 1890.) PROSKAUER.

Max Schneider, *Zur Bestimmung der Äpfelsäure im Wein.* Vf. repliziert auf die von NIEDERHÄUSER (**90**. II. 172) geübte Kritik seiner Methode, dafs die Berücksichtigung der im Weine vorhandenen Essigsäure bei seinen Arbeiten thatsächlich stattgefunden habe. Vf. sieht sich veranlafst, seine Angabe über die Bestimmung der Äpfelsäure im Wein durch folgenden Satz zu erweitern: „Diejenige Menge CO_2,

welche den im Wein vorhandenen u. mit neutralisierten flüchtigen Säuren entspricht, ist vorher in Abzug zu bringen.“ Wenn ein derartiger Abzug gemacht wird, so giebt der für Äpfelsäure gefundene Wert die thatsächlichen Verhältnisse wieder u. es fällt nach Ansicht des Vf.s damit auch der Vorwurf, dafs Gerbsäure — die nur bei Rotweinen von einiger (?) Bedeutung sei —, Bernsteinsäure u. Essigsäure nicht berücksichtigt seien. Vf. betont nochmals, dafs die im Weine vorhandene u. als solche wirklich nachweisbare Bernsteinsäure äufserst gering ist u. deshalb unberücksichtigt bleiben darf. (PCH. **31**. 406—7. Erlangen.) HEFELMANN.

Lampert u. Co., *Beiträge zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien.* In den im CBl. wiedergegebenen Arbeiten (**88**. 309. 426. 646; **89**. I. 455. 301. 555; **89**. II. 209; **90**. I. 359. 446. 545. 742) über die Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien ist ziemlich allgemein die Ansicht ausgesprochen, dafs die in den Rohmaterialien enthaltenen humosen Stoffe die Ursache der Gehaltsdifferenzen abgeben, welche zwischen zwei Analytikern trotz sorgfältigsten Arbeitens eintreten. Die Vff. halten, wie schon v. LORENZ, diese Differenzen für zu grofse, um dieselben auf humose oder Pectinstoffe zurückzuführen. Da von humosen Stoffen völlig freie Fabriklaugen ebenfalls viel zu niedrige Resultate bei der Analyse ergaben u. zugleich Alaunkrystalle absetzten, so vermuteten die Vff. in der Thonerde, deren schädlicher Einfluſs auf Weinsäurelaugen längst bekannt ist, den bei der Analyse störenden Körper. Reine Weinsäure, in wechselnden Mengen mit Alaun oder Aluminiumsulfat versetzt und analysiert, ergab stets zu niedrige Resultate, es gelang den Vff. sogar, durch entsprechenden Alaunzusatz zur Weinsäure, scheinbar gar keine Weinsäure mehr zu finden, so dafs die Weinsäure für die Bestimmung latent wurde. Ein Gemenge von Alaun u. Weinsäure gab nach GOLDENBERG analysiert:

bei einem Gehalt von 25 % Alaun 5 % zu wenig Weinsäure,
„ „ „ „ 45 % „ 9,5 % „ „ „
„ „ „ „ 50 % „ 15,5 % „ „ „

Mit steigendem Al_2O_3-Gehalt wachsen demnach die Verluste an Weinsäure. Ein und dieselbe Menge Al_2O_3 bedingt nicht immer denselben Fehler; sondern dieser ist vielmehr abhängig von der Menge der bei der Analyse angewendeten Menge K_2CO_3 u. Essigsäure. Nach Entfernung der Al_2O_3 aus den Gemischen von Alaun u. Weinsäure erhielten die Vff. der Wirklichkeit entsprechende Resultate. Die Vff. weisen darauf hin, dafs die Weinsäurerohmaterialien sämtlich Al_2O_3 enthalten, u. dafs auf Grund ihrer Unterss. übereinstimmende Analysen nur nach Entfernung der Thonerde erhalten werden können. In den Fabriklaugen zumal ist der Al_2O_3-Gehalt mitunter ein sehr beträchtlicher. In weifser Reinlauge, fand ein Handelschemiker nur 49,4 % Weinsäure, nach Entfernung der Al_2O_3 unters., ergab dieselbe 80 % Weinsäure. Da die von den Vff. bei der Analyse angewandte Methode zur Trennung der Al_2O_3 von der Weinsäure technischen Wert besitzt, so halten die Vff. mit der Veröffentlichung derselben zurück. (ChZ. **14**. 903.) HEFELMANN.

Berthold Wachtel, *Acetylzahlen einiger Fette.* Nach LEWKOWITSCH (**90**. I. 1081) soll die Methode von BENEDIKT u. ULZER zur Bestimmung des Oxyfettsäuregehaltes eines Fettes wertlos sein. Vf. prüfte die Methode an technischer Stearinsäure u. technischer Ölsäure u. fand für erstere die Acetylsäurezahl 201,8, die Acetylverseifungszahl 201,5 u. die Acetylzahl 0; für letztere die Acetyl-S.-Z. 199,0, die Acetyl-V.-Z. 205,2 u. die Acetylzahl 6,2. Die Ölsäure war schon zum Teil oxydiert; im übrigen findet Vf. die Angaben von BENEDIKT u. ULZER bestätigt. Vf. legte sich ferner die Frage vor, ob LANGBEIN, der in altem Fett, u. BONDZYNSKI u. RUFI, welche im Butterfett Oxyfettsäuren entdeckt haben wollten, ähnliche Fehler wie LEWKOWITSCH gemacht haben. Der Vers. bestätigte die Angaben LANGBEIN's,

während Vf. bei einer Probe Butterfett nur geringe Mengen Oxyfettsäuren fand, wie folgende analytische Daten lehren. Ein mindestens 15 Jahre alter Rindertalg lieferte die Acetyl-S.-Z. 188,4. Die Acetyl-V.-Z. 242,1 u. die Acetylzahl 53,7; 28 Jahre altes Hirschfett die S.-Z. 64,7, die V.-Z. 233,0, die V.-Z. der Fettsäuren 213,9, die REICHERT-MEISSL'sche Z. 8,0, die Acetyl-S.-Z. 198,0, die Acetyl-V.-Z. 238,1 u. die Acetylzahl 40,1. Butterfett endlich ergab die Acetyl-S.-Z. 210,6, die Acetyl-V.-Z. 220,2 u. die Acetylzahl 9,6. (ChZ. **14**. 904.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Über die Untersuchung von Kakaopräparaten.* Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgt, stets mit dem fein geraspelten oder gepulverten Material, wie folgt: 1. *Wasser.* 5 g werden bei 100° C. getrocknet. — 2. *Asche.* 5 g verbrennt man bei möglichst niedriger Temperatur und prüft die Asche auf fremde Zusätze, wie Eisenocker, oder übermäfsige Anwendung von Alkalien. — 3. *Stickstoff.* 3 g nach KJELDAL behandelt. — 4. *Fett, Zucker, Theobromin, Farb- und Gerbstoff.* 5 g Kakao oder 10 g Chokolade werden mit der gleichen Menge ausgeglühten Seesandes gut verrieben und im SOXHLET'schen Apparate mit PAe. extrahiert. Vf. prüft das Fett auf Reinheit nach FILSINGER (**90**. I. 132) betr. Jodabsorption und Verseifungswert und bestimmt F. nach POHL. Aus dem fettfreien Rückstand extrahiert Vf. Zucker, Theobromin, Farbstoff und Gerbstoff durch 100 ccm 80%igen A. 3 Stdn. lang und bringt die Fl. auf 150 ccm. 50 ccm werden verdampft und gewogen. Der Verdampfungs-Rückstand wird in W. gel., auf 100 ccm verd., mit 10 ccm $^1/_2$n-HCl $^1/_2$ Stde. im Wasserbade erwärmt, mit $^1/_2$n-NaOH neutralisiert und auf 250 ccm gebracht. Der Invertzucker wird mit FEHLING'scher Lsg. gewichtsanalytisch bestimmt und nach der Tabelle von WEIN berechnet. Weitere 50 ccm des A.-Extraktes werden mit MgO zur Trockene verdampft, der fein pulverisierte Rückstand im SOXHLET-Apparate mit Chlf. extrahiert, das Extrakt mit W. ausgekocht, filtriert, eingedampft und gewogen. Das erhaltene Theobromin ist rein. Zucker und Theobromin, von dem gewogenen Abdampfrückstand abgezogen, geben als Rest Gerb- und Farbstoff. — 5. *Stärke.* Der Rückstand der A.-Extraktion wird getrocknet, mit 500 ccm W. angerührt und $^1/_2$ Stde. im kochenden Wasserbade erhitzt, sodann auf 1000 ccm verd., auf 55° abgekühlt und mit 0,1 g LINTNER'scher Diastase, welche vorher mit wenig W. angerieben wurde, versetzt. Man erhält bei 55—60°, bis die Stärke-Rk. mit J verschwunden ist, dekantiert in einen 150 ccm-Kolben, füllt bis zur Marke auf und invertiert 100 ccm der klaren Fl. mit 10 ccm HCl (D. 1,125) 3 Stdn. im Wasserbade, neutralisiert nach dem Abkühlen, verd. auf 500 ccm und bestimmt die Dextrose gewichtsanalytisch mit FEHLING'scher Lsg. Berechnung nach WEIN's Tabelle. Als durchschnittlichen Kakaostärkegehalt setzt Vf. 10% für Kakao, 5% für Chokolade, an und fordert mikr. Prüfung auf fremde Stärke. — 6. *Cellulose und mikr. Unters.* 2 g entfetteter Kakao-Substanz werden zuerst mit je 50 ccm 5%igem H_2SO_4 und 150 ccm W., dann zweimal mit W., ferner mit 50 ccm 5%iger Natronlauge und 150 ccm W. und wieder zweimal mit W., jedesmal $^1/_2$ Stde. gekocht, absitzen gelassen und dekantiert. Die sauren und alk. Auszüge werden getrennt gesammelt, die vollkommen klaren Fll. abgegossen, bis auf den geringen Bodensatz. Hierauf wird alles auf einem tarierten Filter gesammelt, getrocknet, gewogen, darauf verascht und die Asche abgezogen. Die Cellulose ist rein (?). Kakao soll nicht mehr als 5%, Chokolade nicht mehr als 2,5% Cellulose enthalten. Die mikr. Unters. nimmt Vf. mit der entfetteten Substanz vor und bezieht dieselbe insbesondere auf fremde Stärkesorten und verholzte Partien (Rotfärbung mit Indol oder Dimethylparaphenylendiamin). — 7. *Zucker durch Polarisation.* 10 g Chokolade werden mit 100 ccm im 250 ccm-Kolben auf 35° erwärmt, gut durchgeschüttelt, mit Bleiessig und Alaun geklärt und zur Marke aufgefüllt. Das wasserhelle Filtrat wird im LAURENT'schen Halbschattenapparate polarisiert. — 8. Bezüglich der empirischen Methode zur Bestimmung des Mehlzusatzes verweist Vf. auf seine Schrift über

Nahrungsmittelunters., Kap. „Mehl." — Bezüglich der Beurteilung, bezw. Deklarierung von Kakaopräparaten steht Vf. ganz auf dem Standpunkte des Verbandes Deutscher Chokoladefabrikanten und des Reichsschatzamtes. (ZÖA. **44**. 329—32. Wien.) HEFELMANN.

C. G. Bernhard, *Über die Untersuchung von Cakao und Chokolade.* Die vorliegende Arbeit stellt ein ausführliches Referat dar, das zur Begründung der im Mai gefaßten Beschlüsse der schweizerischen analytischen Chemiker über diesen Gegenstand gedient hat. Die einzelnen Bestimmungen sollen wie folgt ausgeführt werden. 1. *Feuchtigkeit.* Trocknen bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz. — 2. *Asche.* Wie gewöhnlich. — 3. *Fett.* Die fein gepulverte Trockensubstanz wird kalt mit Quarzsand gemischt und im SOXHLET-Apparat mit Ä. extrahiert. Das extrahierte Fett muß längere Zeit bei 100° getrocknet werden, thunlich im trockenen Luftstrome. — 4. *F. und E. des Fettes.* Nach RÜDORFF im offenen Kapillarröhrchen zu bestimmen. Vf. fand F. zwischen 27,2 und 37,0 schwankend und mißt dieser Bestimmung daher wenig wert bei. [Dieser Ansicht stehen die Ergebnisse der Unters. von FILSINGER u. HENKING (**90**. I. 130), welche im offenen Kapillarohr nur zwischen 32,1 u. 33,6° schwankende FF. ermittelten, entgegen. Der Ref.] Auf die von FILSINGER mit Recht herangezogenen quantitativen Reinheitsprüfungen verweist Vf. nur kurz und scheint dieselben nicht für obligatorisch zu halten. — 5. *Zucker.* Nach KÖNIG. Man extrahiert die M. wiederholt mit W., verdampft die wss. Lsg. zum Sirup, fällt, resp. extrahiert mit 90%igem A. und bestimmt in der, eventuell durch Bleiessig entfärbten, wss. Lsg. den Rohrzucker in bekannter Weise. — 6. *Stärke.* Durch Überführung in Zucker unter Berücksichtigung des Stärkegehaltes der Kakaobohne. — 7. *Cellulose.* Soll stets bestimmt werden; nach bekannter Methode. — 8. *Theobromin.* Vf. verrichtet auf die Bestimmung desselben, da die verschiedenen Methoden zu kompliziert sind und keine übereinstimmenden Resultate liefern. — 9. *Gerbsäure.* Nur bei Eichelkakao zu bestimmen. Vf. verweist nur auf das von JAMES BELL beschriebene Verfahren. — 10. *Mikroskopische Prüfung.* Wie üblich. (ZNH. **4**. 121—27. Zürich. Fabrik v. D. Sprüngli & Sohn.) HEFELMANN.

H. Stössel, *Untersuchungsmethode für kalk- und lichtechte Körperfarben.* Unter dem Namen „Anilinlacke" sind mineralische Körper, Blanc fixe etc., im Handel, auf welche Anilinfarben gefällt und fixiert sind. Leider besitzen viele derselben nicht genügende Widerstandsfähigkeit gegen Alkali (Kalk) und direktes Sonnenlicht. Zur Prüfung auf diese Eigenschaften schlägt Vf. folgendes Verfahren vor. 1. *Alkali-(Kalk-)Beständigkeit.* 1 g Farbe übergießt man mit 10 ccm Normalnatronlauge (D^{15}. 1,046) u. läßt 6 Stdn. stehen. Als Gegenprobe wendet man in zweifelhaften Fällen eine Zuckerlsg. von D. 1,046 an, indem man ebenfalls 1 g Farbe mit 10 ccm Zuckerlsg. durch einmaliges Umschütteln mischt. Der Vergleich dieser alkalifreien Mischung mit der alkalihaltigen läßt nach 6 stünd. Einw. die geringste Nuanceveränderung konstatieren. Obwohl der Kalkbrei für Tünchzwecke erheblich basischer ist, als Normalnatronlauge, so ist eine stärkere Probe-Fl. nicht vonnöten, da die unechten Farben bereits durch Normalnatronlauge zers. werden. — 2. *Lichtbeständigkeit.* Man breitet die Farbe auf einer Platte aus, setzt einen Teil dem Sonnenlichte aus, während der andere Teil mit dunklem Papier vor Licht geschützt u. das ganze mit einer Glasplatte bedeckt wird. Bei unechten Farben zeigt der exponierte Teil der Farbe nach 6 stünd. Belichtung eine abgeblaßtere oder schmutzigere Nuance als der bedeckte Teil. (ChZ. **14**. 903.) HEFELMANN.

Hans Zaunschirm, *Über die Analyse des Celluloïds.* Vf. schlägt folgendes Verfahren zur Unters. des aus Nitrocellulose u. Camphor bestehenden Celluloïds vor. 0,25—0,3 g, bezw. 0,5—0,6 g, des feingeschabten Celluloïds bringt man allmählich unter Umrühren mittels eines Pt-Drahtes in 5 ccm (bezw. 10 ccm) N-freie, konz.

H_2SO_4, welche sich im Trichter des 50, bezw. 100 ccm, Gas fassenden LUNGE'schen Nitrometers befindet, u. verfährt nach vollständiger Lsg. auf bekannte Weise. Durch das Umrühren wird lokale Überhitzung der Säure u. Verkohlung der Substanz vermieden. Camphor löst sich in konz. H_2SO_4 zu einer klaren Fl. ohne Gasentwickelung auf. — Aus dem N-Gehalte berechnet Vf. die Menge der Nitrocellulose, der Rest ist Camphor u. zur Färbung zugesetzte Substanz. Ist letztere mineralischer Natur, so bestimmt man dieselbe durch Veraschung, oder man löst eine Probe in Ä.-A. oder Methylalkohol u. unters. den Rückstand. Anilinfarbstoffe, die häufig zugesetzt werden, sind der geringen Menge wegen zu vernachlässigen. Bei der Berechnung legt Vf. für die zur Celluloïdfabrikation verwendete Binitrocellulose (Collodiumwolle) einen Gehalt an 10,5% N zu Grunde. In 7 Proben Celluloid schwankte der so berechnete Gehalt an Nitrocellulose zwischen 45,1 u. 60,4%. Vf. läfst die Frage offen, ob bei der Bestimmung Camphor nitriert wird oder nicht. — Vf. regt schliefslich noch folgendes Vers.-Verfahren zur Analyse des Celluloïds an. Man löse die Probe in Ä.-A. oder Methylalkohol, setze mit verd. Säure ausgezogenen, geglühten u. gewogenen Asbest, ebenso behandelten Bimstein zu, verdampfe u. trockne die Lsg. ein. Die M. zerteile man, extrahiere dieselbe mit Chlf. und berechne den Camphor aus dem Verluste. Sodann extrahiere man die Nitrocellulose mit absol. Methylalkohol. Im Rückstande blieben dann mineralische Substanz und Spuren Nitrocellulose. Die nach dem Verdampfen des Methylalkohols verbleibende Nitrocellulose wird gewogen u. kann auf ihren N-Gehalt unters. werden. (ChZ. **14**. 905.) HEFELMANN.

Woufsen, *Zur Untersuchung der Schlempekohle.* Bei der Analyse der Schlempekohle bestimmt man gewöhnlich nur die Schwefelsäure durch Fällen in salzsaurer Lsg. mit Chlorbarium u. das Chlor, berechnet beide als Kalisalze u. nimmt an, dafs das Übrige Alkali als Carbonat vorhanden sei. Die Schlempekohle enthält aber aufserdem noch Sulfite und Thiosulfate und es ist deshalb nötig mit Königsw. zu oxydieren und dann erst mit Chlorbarium zu fällen. (Diese Methode wäre natürlich erst recht fehlerhaft, schon weil dann $1S_2O_3K_2$ als $2SO_4K_2$ in Rechnung käme; übrigens ist der vorliegende Auszug voll an offenbaren Übersetzungsfehlern. D. Ref.) (Bull. de l'ass. des chimistes **7**. Nr. 7; ZRüb. 1890. 484—88.) BODLÄNDER.

Chemische Prüfung *und Untersuchung schwarz gefärbter Seide.* Um die Art der Färbung und Appretierung zu erfahren werden folgende Arbeiten vorgenommen:

1. *Wasserbestimmung.* Man trocknet ein bestimmtes Quantum bei 110—120° C. bis zur Gewichtskonstanz. Gewöhnlicher Wassergehalt 10—15%. Wird mehr gefunden, so rührt dies her von der Gegenwart von Zinkchlorid, Glycerin oder anderen hygroskopischen Substanzen, kann jedoch auch von der Aufbewahrung in feuchten Räumen herkommen. Ein zu hoher Wassergehalt kann Schimmeln, Flecken, Selbstentzündung verursachen.

2. Seide wird mit destilliertem Wasser ausgekocht, der Auszug eingedampft. Gute Seide giebt nur sehr wenig an kochendes Wasser ab. Im Verdampfungsrückstand finden sich allenfalsige Zusätze von Zink, Magnesiumchlorid, Glycerin etc.

3. Man zieht die Seide mit Petroleum, Ä. aus, um etwa vorhandenes und zugesetztes Fett, Wachs, Paraffin zu erkennen.

4. Seide wird mit reiner mit gleichem Teil Wasser verdünnter Salzsäure $^1/_4$ Stunde gekocht. — a. Die Faser wird entfärbt oder nimmt eine hellgelbe Färbung an. Das Bad ist dunkelschwarzbraun, wird auf Zusatz von Kalkwasser nicht violett. (Färbung durch Gerbstoffe [Sumach, Katechu etc.] und Eisensalze.) — b. Die Faser wird entfärbt. Das Bad färbt sich rosarot, wird auf Zusatz von Kalkwasser violett gefärbt. (Färbung mit Blauholz meist in Verbindung mit Eisen u. Tannin.) — c. Die Faser verliert vollständig das Schwarz, behält aber dunkelgrüne Färbung. Das Bad ist hellgelb, wird mit Kalkwasser nicht violett. (Färbung mit Berlinerblau. Über-

zeugung durch Natronlauge. Meist gleichzeitige Färbung mit Tannin und Eisen.) — d. Verhalten wie bei c. Das Bad färbt sich mit Kalkwasser violett. (Färbung des Grundes mit Berlinerblau, dann weitere Färbung mit Blauholz und Eisen.) — e. Das Schwarz wird nicht verändert. Teerfarbstoffe, Anilin, Alizarin, Naphtol, Jetschwarz, Wollschwarz.

Die Salzsäure-Lösung prüft man auf die teils zum Beizen, teils zum Beschweren etwa angewandten Metallsalze.

5. Der Säurebehandlung läßt man eine Behandlung mit schwacher Natronlauge folgen. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110° C. kann man durch Wägung die Beschwerungsmittel berechnen.

6. Einen weiteren Anhaltspunkt erhält man durch die Aschenbestimmung. 60 g Seide werden verascht in einem Porzellantiegel. Gewöhnliche Seidenwaren geben weniger als 1% Asche. Beträgt dieselbe 1—5%, so rührt das von den Beizmitteln her. Über 5% Asche zeigt beträchtliche Beschwerungen an. Die Asche wird qualitativ event. quantitativ analysiert. (Färb.-Musterz. 1890. Nr. 7; BIGw. **22**. 335—36. Ref. G. BUCHNER.) ARENDT.

C. J. H. Warden u. **C. L. Bose**, *Über die Analyse gewisser Sorten von Fleischkonserven.* Die Vff. untersuchten zahlreiche Sorten in verzinnten Büchsen konservierten Ochsen- und Hammelfleisches und verglichen damit die Zusammensetzung frischen Fleisches. Der Gehalt an Albuminoiden beträgt in den Konserven auf wasser- und fettfreies Fleisch berechnet im Mittel bei Ochsenfleisch 87,062%, bei Hammelfleisch 87,187%; im frischen Ochsenfleisch ist der mittlere Gehalt an Albuminoiden 93,936 im frischen Hammelfleisch 93,812%. Es ergiebt sich also schon rein chemisch betrachtet ein geringerer Nährwert des Konservenfleisches im Vergleich mit frischem Fleisch. Dazu kommt noch, daſs dieses jedenfalls leichter verdaulich ist. (ChN. **61**. 291—92 und 303—5.). BODLÄNDER.

W. Fresenius, *Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung der Spirituosen.* Wie NESSLER u. BARTH (ZA. **22**. 33) früher durch Unterss. über notorisch reine Branntweine sich bemüht haben, objektives Material für die Beurteilung der Spirituosen des Handels zu schaffen, so hat Vf., zunächst demselben Prinzip folgend, acht notorisch reine Cognacsorten, vier Rumsorten, drei Arracsorten u. zwölf Kirschwassersorten einer eingehenden Analyse unterworfen, deren Daten sich auf D., A., Extrakt, Asche, freie Säure, FEHLING'sche Lsg. reduzierende Substanzen vor u. nach der Inversion, Chloroformzunahme u. die AMTHOR'sche Karamelreaktion erstrecken.

1. Die Methoden der Unterss. lehnen sich an die für die Weinanalyse vereinbarten an.

Alkohol und D. D. wurde pyknometrisch bestimmt, u. der Alkoholgehalt nach den HEHNER'schen Tabellen berechnet. Bei extraktreicheren Spirituosen geschah die Ermittelung des A. auch noch durch Destillation. Im allgemeinen sind die durch Destillation erhaltenen Werte höher, als die aus D. sich ergebenden, u. zwar durchschnittlich um so mehr, je höher der Extraktgehalt ist. — *Ektrakt.* Wie beim Wein wurden 50 ccm eingedampft u. $2^1/_2$ Stdn. bei 100° getrocknet. Gewichtskonstanz ist selbst nach acht Tagen oft nicht zu erzielen. — *Asche* wie gewöhnlich. In allen Fällen sehr gering. — *Freie Säure* wie gewöhnlich. Wird auf Essigsäure berechnet. — *Fehling'sche Lösung reduzierende Körper.* Eine dem Extraktgehalte entsprechende Menge wurde entgeistet, mit W. verd., so daſs eine höchstens 1%ige Lsg. erhalten wurde. Die eine Hälfte wurde direkt zur Best. nach ALLIHN benutzt, die andere Hälfte in der bei Süſsweinen üblichen Weise (durch Versetzen von 50 ccm mit 1 cc in-Säure, zweistünd. Erhitzen auf 60—70° u. Auffüllen auf das ursprüngliche Volum) invertiert u. dann zur Bestimmung nach ALLIHN verwendet. Die Resultate wurden auf Grund der MEISSL'schen Tabelle als Invertzucker berechnet, resp. die Differenz der Werte vor u. nach der Inversion als Rohrzucker ausgedrückt. Die Unterss.

lehrten, daſs jedenfalls nicht alle FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Stoffe des Cognacs Zucker sind, sondern daſs etwa 0,2% reduzierender Nichtzucker vorhanden ist; ferner ergab es sich, daſs das Zuckern auch bei feineren Sorten sehr verbreitet ist u. daſs auch unversüſster Cognac mit mehr als 0,5% Extrakt vorkommt. — *Fuselöl.* Ein wesentlicher Unterschied des Verhaltens von reinem Rum, Arrac, Cognac u. Kirschwasser von dem reinen A. ergab sich bei den unten zu erörternden Methoden nicht. — *Karamel.* Die Rkk. mit Paraldehyd u. Phenylhydrazin gaben nur sichere Anhaltspunkte, wenn die Färbung eine nicht zu schwache war. Bei allen Rumsorten ist Karamelfärbung als normal anzusehen.

2. Definition und Beurteilung der Branntweine. Vf. erörtert diese Frage sehr eingehend u. kommt zu dem Schlusse, daſs wenn man in diesem überaus unklaren Gebiet eine Grenze ziehen will, die sich wenigstens theoretisch aufrecht erhalten läſst, so wäre dieselbe wohl so zu wählen, daſs ein geringer Caramel- u. Zuckerzusatz, sowie ein Wasserzusatz zur Regelung der Alkoholstärke, als erlaubt zu bezeichnen, alles übrige als Fälschung zu bezeichnen wäre. Vf. bekennt, daſs es an unzweifelhaft sicheren Methoden zum Nachweis der Verfälschungen, z. B. von V. fremdem Sprit etc., noch mangelt, so daſs die ganze Frage vorläufig noch eine offene bleibt. Vf. wendet sich schlieſslich gegen die praktisch derzeit noch nicht durchführbare zollamtliche Klassifizierung der Spirituosen in echte, versetzte oder nachgeahmte.

3. Über die Anwendbarkeit der neueren Fuselölbestimmungsmethoden auf die feineren Branntweine. Vf. stellte umfangreiche Verss. sowohl nach RÖSE wie auch mit dem Kapillarimeter u. Stalagmometer von TRAUBE an, u. fand seine früher ausgesprochene Behauptung, daſs die feineren Spirituosen wahrscheinlich immer einen scheinbaren Fuselölgehalt zeigen würden, nicht bestätigt. Mit der Chlf.-Zunahme, die sich bei einem unbedingt reinen A. ergab, stimmten die bei den reinen Cognac- u. Rumproben erhaltenen Werte ziemlich gut überein, u. die Arracproben zeigten denselben gegenüber etwas geringere Werte; auch die meisten Kirschwasserwerte waren nicht wesentlich höher. Die im Handel vorkommenden reinen Spritsorten zeigten ein verschiedenes Verhalten. Falls keine Versuchsfehler vorliegen, so deuten die Beobachtungen darauf hin, daſs in den Spritsorten, die bei der RÖSE-schen u. TRAUBE'schen Methode negative Werte liefern, irgend ein Bestandteil mit umgekehrter Wirkung wie Fuselöl enthalten ist. Sollte sich diese Vermutung bestätigen, so wäre die ganze Grundlage dieser beiden Methoden erschüttert. Die Frage bedarf weiterer Aufklärung. Da Spritsorten im Handel vorkommen, die dem chem. Nachweis gegenüber fuselfrei sind, so läſst sich der Beweis des Zusatzes von fremdem Sprit in vielen Fällen nicht mehr führen. (ZA. **29**. 283—317. Wiesbaden. FRESENIUS' Lab.) HEFELM.

Technische Chemie.

A. Lainer, *Über salzsaures Hydroxylamin, das Reduziersalz und die Reduzierlösung, sowie die Wiedergewinnung des Silbers aus photographischen Rückständen.* Vf. hat gelegentlich der Verss. über die Verwendung des salzs. Hydroxylamins in der quantitativen Analyse gezeigt, daſs dasselbe in alkal. Lsg. stark reduzierend wirkt u. z. B. AgCl, AgBr, AgJ, sowie die l. Doppelverbb. des Ag mit KCN u. $Na_2S_2O_3$ vollständig zu Ag reduziert. Vor anderen alkal. Entwicklern, wie Pyrogallol, Eikonogen u. Hydrochinon hat es den Vorteil, in wss. Lsg. haltbar zu sein, keine braunen Zersetzungsprodukte abzuscheiden. Für Chlorsilbergelatine ist es sehr geeignet u. wahrscheinlich auch für Bromsilbercollodiumtrockenplatten gut verwendbar. Von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik werden technisch reines, salzsaures Hydroxylamin, Reduziersalz (schwefels. Hydroxylamin) u. Reduzierlsg. (schwefels. Hydroxylaminlsg.) in den Handel gebracht. 100 g Reduziersalz ergaben eine Reduzierfähigkeit, entsprechend 16,5 g salzsaurem Hydroxylamin, 100 g Reduzierlsg. eine solche von 10 g. Zur Wert-

bestimmung verfuhr Vf. bei beiden Präparaten wie folgt. 7 g des Salzbreies versetzt man mit 20 ccm W. u. 10 ccm H_2SO_4 (66° B.) u. kocht 5 Minuten lang. Man spült die Fl. in einen 100 ccm-Kolben; füllt bis zur Marke auf u. pipettiert 10 ccm in ein grofses Becherglas. Zu diesen fügt man 25 ccm einer gesättigten Eisenalaunlsg. (400 g in 1 l W.) u. 5 ccm H_2SO_4 (66° B.) in 50 ccm W. hinzu. Es wird nun durch 10 Min. kräftig gekocht, dann mit der dreifachen Menge kalten W. verd. u. mit $KMnO_4$ (19 g in 3 l W.) titriert. Die Zahl der verbrauchten ccm $KMnO_4$-Lsg. giebt die Prozente des salzsauren Hydroxylamins an, durch welche sich die Reduzierfähigkeit des Reduziersalzes ausdrücken läfst. Die Reduktion des Ferrisulfates erfolgt gemäfs der Gleichung:

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_2OH.HCl = 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + N_2O + H_2O + 2HCl.$$

2 Mol. $FeSO_4$ entsprechen mithin 1 Mol. salzs. Hydroxylamin. Zur Aufarbeitung der Ag-Rückstände verfährt Vf. folgendermafsen: Man giebt die alten Fixierbäder in ein grofses Gefäfs, erhitzt u. versetzt mit h. gesättigter Laugensteinlsg. bis zur stark alk. Rk. Darauf setzt man eine kleine Portion Reduziersalz in verd. alk. Lsg. zum h. Fixierbade u. rührt mit einem Holzstabe kräftig um. Hat man sich durch eine Probe überzeugt, dafs alles Ag niedergeschlagen ist, so giebt man noch Laugensteinlsg. hinzu u. erhitzt weiter, bis eine herausgenommene Probe der Lsg. weder durch Laugenstein, noch durch Reduziersalz getrübt wird. Man läfst den Nd. absetzen u. hebert das Ag-freie Fixierbad ab. Den Nd. wäscht man durch Dekantieren u. später auf dem Filter mit h. W. aus u. verarbeitet das erhaltene Ag auf $AgNO_3$. Ausbeute 90—95% vom vorhandenen Ag. Die Reduktion kann auch mittels Sonnenhitze durchgeführt werden. Eine Ersetzung des Laugensteines durch gebrannten Kalk erwies sich im Hinblick auf direkte Verarbeitung des Ag zu $AgNO_3$ als nicht vorteilhaft. (PhHC. 1890; D. **276**. 521—25.) HEFELMANN.

Theodor Rosenthal, *Über das Vorkommen von Phenol und Pyridin im Braunkohlenteer*. Bisher war es nicht gelungen, *Phenol* in reiner kryst. Form aus Braunkohlenteer darzustellen, sondern nur flüssige Carbolsäure oder Gemische der Kresole. Vf. kam zum Ziele, indem er leichtes Rohöl (Vorlauf der Teerdestillation) mit einer geringen Menge Natronlauge (1/2% NaOH in 5% W.) ausschüttelte, die erhaltene Kreosotnatronlsg. durch Einblasen von gespanntem Dampfe von übelriechenden Ölen befreite u. durch verd. H_2SO_4 zers. Die ausgeschiedenen Phenole gaben bei der Dest. u. Rektifikation (über CrO_3, dann über Bleiweifs) reichliche Mengen unter 190° sd. Anteile, aus denen Phenol in langen Nadeln auskrystallisierte, welche, gereinigt, bei 36° schmolzen. *Pyridin* war bisher nicht aus Braunkohlenteer dargestellt worden. Vf. erhielt aus 6000 kg leichten Rohöles durch Ausschütteln mit 50 kg 20%ig. H_2SO_4 ca. 10 kg Rohbasen, aus welchen durch oftmalige Rektifikation unter Anwendung eines vierkugeligen Dephlegmators schliefslich 200 g unter 120° sd. Basen erhalten wurden. Durch Überführung in das ferrocyanwasserstoffsaure Salz, nach MOHLER gereinigt, resultierte schliefslich reines Pyridin, K. 115—117°, das durch das $PtCl_4$- u. $AuCl_3$-Doppelsalz etc. identifiziert wurde. (ChZ. **14**. 870.) HEFELMANN.

Duvivier, *Fabrikation von künstlicher Seide*. Man stellt drei Lsgg. her, 1. eine Lsg. von Baumwollpulver (bestehend aus einer Mischung von Trinitrocellulose mit Baumwolle) in Eg., 2. eine Eisessiglösung von Fischleim (50 in 1 l) und 3. 125 g Guttapercha in 1 l CS_2. Diese drei Lsgg. werden in folgenden Verhältnissen vermischt: Baumwollpulver 1150 ccm, Fischleim 400 ccm, Guttapercha 80 ccm mit Glycerin 20 g und Ricinusöl 20 Tropfen. Man knetet das Ganze in einem Mischapparate, preft ab und behandelt noch, nach Pressung durch ein weitmaschiges Seidentuch, mit einer Sodalösung, um die Essigsäure zu entfernen, ferner mit einer Albuminlösung, um die Substanz zu animalisieren, dann mit einer Sublimatlösung,

welche den Faden koaguliert u. schliefslich, wenn letzterer hergestellt ist, mit CO_2. Der Prozefs der Fadenbildung wird, wie CHARDONNET (**89**. I. 854) angegeben, vollzogen. (JPCh. [5.] **21**. 666—68. 15/6.) PROSKAUER.

George Mac Roberts, *Sprenggelatine und einige andere Explosivstoffe.* Vf. hat mit verschiedenen Sprengstoffen Verss. über die bei der Explosion von 10 g entwickelte Kraft angestellt. Die Bestimmungen erfolgten durch Messungen des Winkels, um welchen ein frei schwingender Mörser von bekanntem Gewichte durch den Schufs aus seiner Gleichgewichtslage abgelenkt wird. Die Entzündung erfolgte durch eine aus Kaliumchlorat u. Quecksilberfulminat bestehende Zündmasse.

Name des Explosivstoffes	Bestandteile	Prozent	Kraft in Fufspfund (engl.)
Dynamit	Kieselguhr	25	920
	Nitroglycerin	75	
Sprenggelatine	Nitroglycerin	92	1410
	Schiefsbaumwolle	8	
Nitroglycerin	Nitroglycerin	100	1266
Gelatinedynamit	Nitroglycerin 92,3% / Schiefsbaumwolle 7,7%	80	1213
	Kaliumnitrat	14	
	Holzmehl	6	
Gelignit	Nitroglycerin 94,85% / Schiefsbaumwolle 5,15%	60	1013
	Kaliumnitrat	28	
	Holzmehl	12	
Zündmasse	Kaliumchlorat	20	536
	Quecksilberfulminat	80	
Knallquecksilber	„	100	327
Ammoniakpulver	Ammonnitrat	91,98	790
	Holzmehl	5,72	
	Schwefel	3,00	
Ammonnitratpulver	Ammonnitrat	69,43	880
	Pikrinsäure	30,57	
Kalinitratpikrinpulver	Kalinitrat	53,55	650
	Pikrinsäure	46,45	
Natriumnitratpikrinpulver	Natriumnitrat	72,13	360
	Pikrinsäure	27,87	
Natriumnitratpikrinpulver	Natriumnitrat	49,12	680
	Pikrinsäure	50,88	
Natriumnitratpikrinpulver	Natriumnitrat	44,59	670
	Pikrinpulver	55,41	
Ammonnitrat und Kaliumferrocyanid	Ammonnitrat	72,29	350
	Kaliumferrocyanid	27,71	
Sekurit	Ammonnitrat	82,64	970
	Dinitrobenzol	17,36	
Kaliumnitrat u. Dinitrobenzol	Kaliumnitrat	66,79	550
	Dinitrobenzol	33,21	
Kaliumchlorat u. Dinitrobenzol	Kaliumchlorat	70,86	815
	Dinitrobenzol	29,14	
Kaliumchlorat u. Parafin	Kaliumchlorat (?)	89,40	670
	Paraffinsäure (?)	20,60	
Kaliumchlorat u. Dinitrobaumwolle	Kaliumchlorat	53,16	920
	Dinitrobaumwolle	46,84	
Dinitrobaumwolle	Dinitrobaumwolle	100	550
Maximspulver	Kaliumnitrat	78,18	200
	Schwefel	10,40	
	Parafin	11,42	

Name des Explosivstoffes	Bestandteile	Prozent	Kraft in Fufspfund (engl.)
Schiefspulver	Verschiedene Sorten		335—362
Schiefspulver	Braun		174
Vrilpulver	Kaliumferrocyanid	82,06	496
	Kaliumnitrat		
	Festes Parafin	4,78	
	Eisenoxyd	1,14	
	Holzkohle	12,02	
Roburit	Ammonnitrat	82,0	950
	Dinitrobenzol	16,7	
	Feuchtigkeit etc.	1,3	
Tonit	Schiefsbaumwolle	50,20	820
	Bariumnitrat	47,40	
	Natriumcarbonat	0,72	
	Feuchtigkeit	1,54	
Potentit	Schiefsbaumwolle	59,60	840
	Kaliumnitrat	36,80	
	Feuchtigkeit	2,75	
Schiefspulver für Kanonen	Schiefspulver		440

Das von NOBEL erfundene rauchlose Pulver *Balistit* besteht aus 50% Nitroglycerin u. 50% Nitrobaumwolle. Das in der englischen Armee u. Marine eingeführte rauchlose Pulver *Cordit*, welches von ABEL u. DEWAR erfunden ist, enthält Nitroglycerin u. Schiefsbaumwolle, deren Vereinigung durch Anwendung von Aceton oder anderen Lösungsmitteln bewirkt wird. In gezogenen Gewehren angewandt, erteilt es dem Geschofs eine Anfangsgeschwindigkeit von 2000 Fufs in der Sekunde. (JSI. **9**. 476—78. Glasgow and Scottisch-Section [6/5*.].) BODLÄNDER.

Patente.

L. Cassella u. Co., Frankfurt a. M. *Darstellung gelber Farbstoffe (Thioflavine) aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin.* Diejenigen geschwefelten Kondensationsprodukte des p-Toluidins u. m-Xylidins, welche farbschwach u. an sich wertlos sind, werden durch Einführung von Alkylgruppen in wertvolle, grünstichig gelbe Farbkörper (Thioflavine) übergeführt. Es kommen zur Verwendung: das Dehydrothiotoluidin, F. 191°, u. die analoge Verb. aus m-Xylidin, sowie die Gemenge von Basen, welche bei der Einw. einer gröfseren Menge von Schwefel, als zur Bild. jener erforderlich ist, entstehen. Die Alkylierung erfolgt in der Weise, dafs die Salze dieser Basen mit den entsprechenden Alkoholen oder die Basen selbst mit den Alkylhalogenen auf Temperaturen über 70° erhitzt werden. Es entstehen dabei aus den niedrig geschwefelten Basen wasserlösliche, aus denjenigen mit höherem Schwefelgehalte unlösliche gelbe Farbstoffe, welche bei Anwendung von gemischten Ausgangsmaterialien durch Auskochen mit W. oder verd. Säuren voneinander getrennt werden. Die im W. unl. Produkte werden in Sulfosäuren übergeführt; die Natronsalze dieser sind löslich u. färben ungebeizte Baumwolle intensiv grüngelb. (Pbl. **11**. 412. DRP. 51 738. 16/10. 88.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Bernsteinsäurerhodaminen.* 1 Mol. Bernsteinsäure, bezw. deren Anhydrid wird mit 2 Mol. Dimethyl-, bezw. Diäthyl-m-amidophenol unter Zusatz eines Kondensationsmittels drei Stunden lang auf 170° erhitzt. Die entstehende Schmelze wird in heifser Salzsäure gelöst; aus dieser Lsg. scheidet sich bei Anwendung der Dimethylverbindung das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodamins in braunen Nadeln aus. Der Farbstoff aus der Diäthylverbindung wird aus seiner Lsg. durch Kochsalz nur als Öl abgeschieden. Die Farbstoffe färben in rhodaminähnlichen Tönen. Im Gegensatz zum

Rhodamin sind sie zum Färben von animalischer Faser ungeeignet, wohingegen sie alle vegetabilischen Fasern stark bläulichrot bis violettrot anfärben. (Pbl. **11**. 471. DRP. 51983. 15/12. 88.)

Dahl u. Co., Barmen. *Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffes aus Blauholzextrakt und Nitrosodimethylanilin.* In einer wss. Blauholzextraktlösung wird mit wenig W. angerührtes salzsaures Nitrosodimethylanilin unter gutem Umrühren eingetragen. Nach kurzem Erwärmen auf 90—100° beginnt eine Reaktion, welche beendigt ist, sobald kein Schäumen mehr stattfindet. Aus der resultierenden grünen Lösung wird nach dem Abkühlen der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Derselbe färbt mit Eisensalz vorgebeizte Baumwolle tief schwarz; die Färbung ist wasser- u. walkecht u. schlägt durch Mineralsäuren nicht um. (Pbl. **11**. 471. DRP. 52045. 9/11. 89.)

Y. Schwartz und **H. Mercklin**, Hannover. — *Verwendung von Formaldehyd und von Verbindungen des Formaldehyds zur Darstellung lichtempfindlicher Schichten und photographischer Entwickler.* Zur Darstellung lichtempfindlicher Schichten oder Präparate, welche die Einwirkung des Lichtes auf photographischer Schichten unterstützen und fortführen, sollen Formaldehyd, Paraformaldehyd oder Verbindungen des Formaldehyds mit schwefliger Säure oder den sauren Sulfiden der Alkalimetalle, des Ammoniaks, des Hydroxylamins, des Eisens, des Silbers oder mit Gemischen oder Doppelverbindungen der genannten Salze Verwendung finden, entweder allein oder in Gemischen mit anderen geeigneten Substanzen. (Pbl. **11**. 361. DRP. 51407. 15/1. 89.)

Notizen.

J. W. England, *Über Löslichkeit u. Inkompatibilität der verschiedenen Arzneistoffe.* (Am. Journ. Pharm. — PP. **23**. 359—60.)

J. Millard u. **A. C. Stark**, *Antipyrin und sein Verhalten zu anderen Arzneimitteln.* (Pharm. Journ. 19. IV. 20. — PZtg. **35**. 259—60.)

Th. Haupt, *Das Vorkommen von fossilen Kohlen in Toscana.* (BHZ. **49**. 165 bis 167 und 191—97.)

F. Herles, *Über die Bestimmung des Zuckergehaltes frischer und ausgelaugter Rübenschnitte und über die Bedeutung dieser Bestimmung für die Zuckerfabrikpraxis.* (ZZInd. **14**. 261—78.

Beschlüsse *des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betreffend die Untersuchung und Beurteilung von Cacao und Chocolade.* I. Definition der Begriffe. II. Untersuchung. (SchwW. **28**. 147—49.)

E. Muth, *Erkennungsmittel von Pergamentpapier und imitiertem Pergamentpapier.* (D. **276**. 470—72.)

C. J. H. Warden und **C. L. Bose**, *Analyse von Fleischkonserven.* (ChN. **61**. 291—92.)

H. Frhr. **v. Jüptner**, *Über die Schwierigkeiten, welche die Analyse von ungleich zusammengesetzten Metalldurchschnittsproben bietet.* (Ö. 273—74.)

F. Muck, *Über die Wertbestimmung von Teerpech (Brai) als Bindemittel für Briquettes.* (Ö. **38**. 192—95.)

A. Simon, *Kontinuierlich wirkender Montejus ohne Luftverlust.* (ZAng. 1890. 356—57.)

K. Laske, *Betrieb, sowie technische und finanzielle Ergebnisse der königl. ungar. Metallhütte u. Extraktion in Alsó Kapnikbánya im Jahre 1889.* (BHZ. **49**. 203—5.)

A. Simon, *Notiz über die Kaolingewinnung.* (ZAng. 1890. 357—58.)

Fortschritte *in der Thonindustrie.* (D, **276**. 367—77. u. 578—96. Schluſs folgt.)

G. Kroupa, *Der verbesserte Howell'sche Röstofen (Brückner-Ofen).* (Ö. **38**. 238—39.)

Schluſs der Redaktion: den 22. Juli 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 7. 13. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lord Rayleigh, *Schaum.* Reine Fll. schäumen nicht, sondern nur verunreinigte; reines W., reiner A., reine Essigsäure bilden beim Schütteln keine beständigen Blasen, wohl aber thun dies Gemische aus W. u. A., aus W. u. Essigsäure. Wenn manche Bäche, wenn zuweilen das Meer schäumt, so verdankt das W. dies einem aus den Wasserpflanzen ausgezogenen vielleicht dem Saponin ähnlichen Stoff. Die Verunreinigungen bewirken in minimalen Mengen eine erhebliche Verminderung der Oberflächenspannung des W.; u. diese Verminderung ist die Ursache der Bewegungen, die Campher auf W. geworfen ausführt. Die Lsg. des Camphers in W., die an der Berührungsstelle beider gebildet wird, hat eine geringere Oberflächenspannung als reines W.; wird das W. aber durch eine geringe Menge Fett verunreinigt, so hören die Bewegungen des Camphers auf, weil die Spannung der fettigen Oberfläche nicht mehr gröfser ist als die der Campherlösung. Vf. konnte die Dicke der Fettschicht bestimmen, die genügt, um die Bewegungen des Camphers zu verhindern; dieselbe beträgt $1^1/_2$ Millionstel Millimeter also $^1/_{400}$ der Wellenlänge des gelben Lichtes. Dafs eine minimale Ölschicht in der That eine erhebliche Verminderung der Oberflächenspannung bewirkt, kann durch Beobachtung der Steighöhen des W. zwischen zwei einander genäherten Platten erkannt werden.

Auch die seit langem bekannte Thatsache, dafs eine dünne Ölschicht die Wellenbildung verhindert, gehört hierher. Vf. erklärt sie so, dafs, wenn sich eine Welle im W. fortbewegt, die Oberfläche des W. periodischen Ausdehnungen u. Kontraktionen unterliegt. Diesen Kontraktionen wird im reinen W kein Hindernis entgegengesetzt, im unreinen aber wirkt die Ölschicht wie eine auf der Oberfläche des W. liegende unelastische Haut. Durch das Öl wird auch nicht die Bildung der grofsen Wellen direkt verhindert, sondern zunächst die des kleinen Gekräusels auf der Oberfläche des W., welches in reinem W. dem Winde einen Angriffspunkt bietet. Kann die Schicht, welche auf unreinem W. sich befindet in ihrer Wirkung der einer festen Haut verglichen werden, so ist es wahrscheinlich, dafs die Bildung einer solchen Haut einige Zeit erfordert u. dafs dieselbe noch nicht besteht, wenn die Oberfläche nur sehr wenig alt ist. Das Verhalten einer frisch gebildeten Haut kann erkannt werden an der Form eines aus einer elliptischen Öffnung ausströmenden Wasserstrahls. Der Strahl hat die Tendenz, cylindrische Form anzunehmen u. nähert sich derselben zunächst; die Bewegung geht aber über diese Grenze hinaus u. der Strahl hat in einiger Entfernung von der Ausflufsstelle wieder eliptischen Querschnitt, aber so, dafs der kürzere Durchmesser sich dort befindet wo an der Ausflufsstelle der lange ist, u. s. f. Dieser Änderung des Querschnitts würde eine Haut an der Oberfläche entgegenwirken u. sie verzögern; so dafs die Entfernung zweier entsprechender Phasen des Strahles in unreinem W. länger sein müfste als in reinem. In Wirklichkeit ist sie aber, wenn Seifenlösung ausströmt, nicht wesentlich gröfser als wenn W. ausströmt u. das beweist, dafs in der kurzen Zeit, während welcher die Oberfläche in diesen Fällen besteht, — weniger als $^1/_{100}$ Sekunde — sich die Haut noch nicht bilden konnte. — Auf die Bildung einer Haut auf unreinem W. sind auch die Erscheinungen zurückzuführen, die Plateau für die Wirkungen einer besonderen Zähigkeit der Oberflächen von Fll. hielt, nämlich die stärkere Dämpfung der Schwing-

ungen einer Magnetnadel, wenn sie gerade unter der Oberfläche von W. sich befand, als wenn mitten im W. Es ist sehr schwer, W. so rein zu erhalten, daſs eine Oberflächenhaut von Verunreinigungen sich nicht bildet; aber dem Vf. gelang die Reinigung bis zu dem Grade, daſs keine besondere Zähigkeit der Oberfläche mehr bestand. — Auch die Bildung des Schaumes beruht auf der Ggw. von Verunreinigungen auf der Oberfläche der Fl. Wären dieselben nicht zugegen, so würde ein z. B. in der Mitte der Blase belegener Teil der Fl. durch die Schwerkraft sofort auf den Spiegel der Fl. zurücksinken, eine Blase könnte sich nicht halten. Befinden sich aber Verunreinigungen auf der Oberfläche, so sinken diese bei einer Abwärtsbewegung eines Teiles der Fl. mit zu Boden; dadurch wird oberhalb des herabsinkenden Teilchens eine reinere Stelle von gröſserer unterhalb eine unreinere von geringerer Oberflächenspannung geschaffen u. durch diese Verschiedenheit der Spannungen treten Kräfte ins Spiel, die die Abwärtsbewegung des Flüssigkeitsteilchens hemmen u. durch Herbeiführung eines Gleichgewichtszustandes die Blase erhalten. (Vortrag, geh. in der Royal Inst. of Great Britain. [28/3.*]; ChN. **62**. 1—4 u. 17—19.) BODLÄNDER.

Robert v. Helmholtz † u. **Franz Richarz**, *Über die Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf den Dampfstrahl und über die Dissoziation der Gase, insbesondere des Sauerstoffes*. Mitgeteilt von **F. Richarz**. Von R. v. HELMHOLTZ sind bekanntlich (W. **32**. 1) Versuche beschrieben worden, nach denen ein einer engen Öffnung entströmender kräftiger Dampfstrahl sein Ansehen in sehr auffallender Weise ändert, wenn feiner Staub in denselben hineingelangt, oder chemische Prozesse sich in ihm abspielen oder schlieſslich stille elektrische Entladungen auf ihn einwirken. Das veränderte Aussehen des Dampfstrahles ist auf die Bildung eines sehr feinen, bläulichen Nebels zurückzuführen; man hat es also mit einem Auslösungsprozesse zu thun, indem der unterkühlte Dampf sich in einem labilen Gleichgewichtszustande befindet. Trotzdem derartige Auslösungen von allerlei Zufälligkeiten abhängen, meint Vf. doch, auf das Verhalten des Dampfstrahles recht weitgehende Schlüsse bauen zu können.

Als verdampfende Fl. wurde fast ausschlieſslich W. gewählt, obwohl auch Essigsäure, A. u. dergl. die Erscheinung zeigen. Der Dampf konzentrierter Schwefelsäure, Essigsäure, Salzsäure wirkt deutlich auf den Dampfstrahl, nicht aber Ammoniak. Indem hiervon abgesehen wird, gelangt Vf. zu dem Satze: „Wirkt auf eine in Form eines Dampfstrahles verdampfende Substanz eine andere dampfförmige Substanz, die chemische Verwandtschaft zu der ersten besitzt, so wird die Kondensation der ersten in Nebelform wesentlich beschleunigt.“ Es wurden nun Versuche angestellt, ob nicht in den Dampfstrahl verlegte chemische Prozesse, bei welchen das W. selber sich nicht beteiligte, eine Auslösung erzielen. Dies war nicht der Fall, als Cl u. H unter dem Einflusse des Lichtes sich allmählich im Dampfstrahle vereinigten. Dämpfe rauchender Salpetersäure hingegen, die nach obigem ohnehin wirksam sein müssen, sollen die Auslösung aus dem Grunde bewirken, weil Stickstoffdioxyd sich im Dissoziationszustande befindet. Auf einige andere ähnliche Versuche hin erklärt Vf. schlieſslich den Dampfstrahl als ein Reagens auf chemische Prozesse.

Die merkwürdige, von R. v. HELMHOLTZ gemachte Entdeckung, wonach stille Entladungen eine sofortige u. momentan wieder verschwindende Trübung des Dampfstrahles bewirken, wird vom Vf. dahin erklärt, daſs eine Dissoziation in freie Ionen hervorgerufen wird, welche die Auslösung bewirken; in Zusammenhang damit gebracht wird die auffallende Beobachtung, daſs gewöhnlicher Sauerstoff ebenso wie Ozon unwirksam ist, desozonisierter O aber eine sehr starke Wirkung ausübt. Auf Grund einer Anzahl nach vielen Richtungen hin variierter Versuche wird schlieſslich das Resultat abgeleitet, daſs höchstwahrscheinlich auch die Wirksamkeit der chemischen Prozesse auf den Dampfstrahl durch das untrennbar damit verbundene Auftreten

freier Ionen, d. h. von Atomen aber Atomgruppen, welche ungesättigte Valenzen enthalten u. mit freier Elektrizität geladen sind, zu erklären sei. (W. **40**. 161—202. 1/6. [Dez. 1889] Bonn.) NERNST.

P. D. Chroustchoff, *Elektrische Leitungsfähigkeit gemischter Lösungen neutraler Salze.* Gemische von Salzen mit Krystallwasser zeigen keine Bildung von Doppelsalzen an; in Gemischen hingegen, in welche ein wasserfreies Salz eintritt, kann die Bildung komplizierterer Moleküle in gröfserem u. geringerem Mafse beobachtet werden. (Sitzungsprot. der chem. Sektion des 8. russ. Naturf. u. Ärztekongresses 6/1.* Ž. **22**. I. 83.) JANEČEK.

P. Schützenberger, *Neue Untersuchungen über das Effluvium.* Vf. führt neue Versuche an, welche seine Behauptung, dafs unter dem Einflusse von Effluvium materielle Teile durch Glas hindurchgehen (vgl. **90**. I. 791. 851. 994), unterstützen. (Cr. **111**. 14—18. [7/7.*].) SACHSSE.

A. Percy Smith, *Die durch Kochsalz in einem Kohlenfeuer hervorgerufene violette Flamme.* Kochsalz bewirkt nicht wie SALET (**90**. I. 630) behauptet, eine blaue Flamme, sondern eine violette u. diese ist nicht auf Cuprichlorid zurückzuführen, sondern auf HCl. Die Chloride von NH_4, K, Na, Sr, Ba u. Hg bringen bei Erhitzung in einer Flamme von Leuchtgas, Weingeist, Wasserstoff dieselbe Flamme hervor u. deren Spektrum ist mit der durch Kochsalz in einem Kohlenfeuer hervorgerufenen gleich; am stärksten ist die violette Flammenfärbung, wenn man einen Tropfen HCl in die Flamme bringt. Das Spektrum der Flamme ist im wenig brechbaren Teil mit dem durch einen elektrischen Funken in HCl-Gas hervorgerufenen identisch. Kupfer war in den angeführten Fällen nicht zugegen, $CuCl_2$ kann also nicht die Ursache der Flammenfärbung sein. (ChN. **61**. 292—93; Dartfort. Kent.) BODLÄNDER.

Ph. Barbier u. **L. Roux**, *Farbenzerstreuung organischer Verbindungen. Normale primäre Alkohole der fetten Reihe.* Die Farbenzerstreuung variiert regelmäfsig mit dem Molekulargewichte und steigt, wenn sich letzteres vermehrt. Die Erscheinung läfst sich durch die Formel $BM = \alpha + \beta M + \gamma M^2$ ausdrücken, in welcher B das dem Molekulargewichte M entsprechende Zerstreuungsvermögen und $\alpha = -3{,}934$, $\beta = +0{,}43192$, $\gamma = +0{,}00\,027\,126$ ist. Mit Hilfe dieser Gleichung läfst sich B berechnen, wobei man mit den beobachteten sehr nahe übereinstimmende Werte erhält. Mit Hilfe der Werte von B kann man die spezifischen molekularen Zerstreuungsvermögen $\frac{B}{D}M$ (vgl. **90**. I. 890) berechnen, wobei sich ergiebt, dafs für jeden Zuwachs einer CH_2-Gruppe das molekulare spezifische Zerstreuungsvermögen um ungefähr 8 zunimmt. Das Zerstreuungsvermögen, die Dichte u. das Molekulargewicht können in eine Gleichung von der Form $\left(\frac{B}{D} - b\right)M = a$ verknüpft werden, wobei die Parameter a u. b der gleichseitigen Hyperbel, welche diese Gleichung darstellt, die Werte $a = -5{,}7617$ u. $b = +0{,}5707$ haben.

Für die normalen primären Alkohole u. für die aromatischen KW-stoffe besteht zwischen dem Zerstreuungsvermögen u. dem Molekularvolum für jede Beobachtungstemperatur eine Beziehung nach der Formel $(B - \beta)\left(\frac{M}{D}\right)^{1,3} = K$. Setzt man $\beta = 0{,}635$, so erhält man für k die Konstante $-1{,}08$.

Für die sekundären Alkohole ergiebt sich nach den Beobachtungen die Formel $BM = \alpha + \beta M + \gamma M^2$, in welcher die Werte der Koeffizienten nur wenig von den obigen differieren, nämlich $\alpha = -3{,}8165$, $\beta = +0{,}42558$ u. $\gamma = +0{,}00030357$ Berechnet man die spez. molek. Zerstreuungsvermögen, so findet man, dafs sie wenig von denen der primären Alkohole abweichen. Das Zerstreuungsvermögen, die Dichte

u. die Molekulargewichte lassen sich daher ebenfalls in die Gleichung $\left(\frac{B}{D}-b\right)M = a$ bringen, in welcher die Parameter a und b dieselben Werte haben wie in der entsprechenden Gleichung für die primären Alkohole. Die Beziehung zwischen dem Zerstreuungsvermögen und dem Molekularvolum ist ebenfalls von der Form $(B-\beta)\left(\frac{M}{D}\right)^{1,8} = k$, worin β ebenfalls $= +0{,}635$ u. $k = -1{,}08$ ist.

Von den primären nicht normalen Alkoholen untersuchten Vff. den Isobutyl- u. Isoamylalkohol, deren Zerstreuungsvermögen dem der sekundären Alkohole sehr nahe u. etwas geringer ist, als das der normalen primären Alkohole. Das Zerstreuungsvermögen der ungesättigten Alkohole (Allylalkohol und Diallylcarbinol) ist viel höher als das der gesättigten Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalte. Bei dem Vergleiche findet man, daſs die Elimination von H_2 variable Vermehrungen des Zerstreuungsvermögens bedingt. Man findet z. B. für Propyl- u. für Allylalkohol, welche um H_2 verschieden sind, und für Heptylalkohol u. Diallylalkohol, welche sich um H_4 unterscheiden:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_8O & B = 0{,}381 \\ C_3H_6O & B = 0{,}538 \end{matrix}\right\} 0{,}157 \qquad \left.\begin{matrix} C_7H_{16}O & B = 0{,}428 \\ C_7H_{12}O & B = 0{,}614 \end{matrix}\right\} 0{,}186.$$

(BPar. [3.] **4**. 9—16.) SACHSSE.

D. P. Konowalow, *Bemerkung zu Geritsch's Abhandlung über ein allgemeines Gesetz der Kontraktion bei der Bildung von Lösungen* (**90**. II. 35). Verf. bemerkt, daſs die von GERITSCH für Lgg. von Essigsäure u. W. nach dessen Formel berechneten Werte der maximalen D. von denen Verf's differieren. (Ž. **21**. I. 502. St. Petersburg.) JANEČEK.

A. G. Geritsch, *Entgegnung auf vorstehende Bemerkung.* Vf. erklärt die Differenz damit, daſs er das Wort „maximum" unrichtig gewählt u. darunter nicht jene Lsg. verstanden habe, welcher die gröſste D. entspricht; sondern deren D. gleich ist der D. der gelösten Essigsäure. Vf. hat überdies die Beobachtung gemacht, daſs die Berechnung der Koeffizienten A, B, C, aus welchen die Zus. der gesuchten Lsg. zu bestimmen ist, auf Essigsäurelsgg. von weniger als 20—25% $C_2H_4O_2$-Gehalt nicht anwendbar ist, da diese ihre eigenen Koeffizienten haben. (Ž. **22**. I. 3.) JANEČEK.

O. Dieffenbach, *Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution organischer Verbindungen.* Vf. geht von der (stillschweigend gemachten) Voraussetzung aus, daſs sich die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe, bezogen auf konstantes Volum, darstellen lasse durch die Summe der Verbrennungswärmen der einzelnen Atome, vermehrt um die Wärmemengen, deren es zur Lösung der ein- u. mehrfachen Bindung zweier C-Atome bedarf. Mit Hilfe dieser Annahme läſst sich aus den Verbrennungswärmen der gesättigten Kohlenwasserstoffe nachweisen, daſs die Verbrennungswärme des isolierten C-Atomes gleich 10 5970 cal., vermehrt um den Wärmewert zweier einfachen Bindungen, und die Verbrennungswärme des an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomes gleich 26 189 cal., weniger dem Wärmewert einer halben einfachen Bindung beträgt. Aus den Verbrennungswärmen der Äthylen- u. Acetylenkohlenwasserstoffe ergiebt sich dann, daſs der Wärmewert der doppelten Bindung zweier C-Atome um 15 190 cal. geringer als der zweier einfachen, u. der Wärmewert der dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome um 44 857 cal. geringer als der dreier einfacher Bindungen ist. Der Wärmewert der Bindung zweier C-Atome im Trimethylenringe ist um 7463 cal. geringer als der einer einfachen Bindung.

Stellt man dieselbe Rechnung für das Bzl. an, so ergiebt sich der Wärmewert sämtlicher im Benzolkern vorhandenen Bindungen um wenig gröſser, als der von neun

einfachen. Statt daraus zu schliefsen, dafs eben die Grundannahme nicht statthaft ist, erklärt Vf., dafs die Bindung der Kohlenstoffatome im Sinne der KEKULÉ'schen Formel unmöglich ist. Beim Hexahydrobenzol ergiebt sich der Wärmewert sämtlicher Kohlenstoffverbb. annähernd gleich den von sechs einfachen. Berechnet man aus den passend gewählten Konstanten wieder rückwärts die Verbrennungswärmen, so läfst sich, wie zu erwarten, ein recht guter Anschluſs der berechneten an die beobachteten Werte erzielen. (ZP. **5**. 566—88. 24/6.) NERNST.

N. Menschutkin, *Beiträge zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine.* Erster Teil.

N. Menschutkin und **M. Wassilieff**, *Affinitätskoeffizienten der aliphatischen Alkyljodide und Bromide.* Es wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten einiger nach dem Schema

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J$$

verlaufender Rkk. gemessen, indem ein Volum des Reaktionsgemisches mit 15 Vol. Aceton oder Bzl. verdünnt, die Mischung auf kleine Glasröhrchen verteilt u. nachdem sie eine gemessene Zeit auf 100° erhalten war, mittels Titration die Menge des gebildeten Jodids oder Bromids der Ammoniumbase bestimmt wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten der Alkyljodide betragen etwa das sechsfache der der entsprechenden Bromide u. nehmen mit steigendem Molekulargewichte ab. Von weiteren Ergebnissen der mehr zur vorläufigen Orientierung angestellten Versuche sei hervorgehoben, dafs in Bzllsg. die Rkk. etwa 11 mal so langsam vor sich gehen wie in Acetonlsg. (ZP. **5**. 589—600. 24/6. Lab. Petersb.) NERNST.

Oscar Liebreich, *Weitere Untersuchungen über den toten Raum bei chemischen Reaktionen.* (ZP. **5**. 529—58. 24/6. — C. **89**. I. 775—77.) NERNST.

Speranski, *Über den Einfluſs von Glasoberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.* Da die von LIEBREICH (s. o.) mitgeteilten Erscheinungen für einen Einfluſs der Glaswände auf die in wss. Lsg. vor sich gehenden Reaktionen zu sprechen scheinen, so wird die Zuverlässigkeit der zahlreichen Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten in Glasgefäſsen einigermafsen in Frage gestellt. Um sich über die Gröſse der etwa hierdurch bedingten Störungen zu orientieren, hat Vf. die Geschwindigkeit der Zuckerinversion in zwei gleichkonzentrierten, angesäuerten Lsgg. gemessen, von denen die eine wie gewöhnlich verwendet, die andere aber in einer mit Glasperlen von 3—4 mm Durchmesser erfüllten Flasche sich befand. Trotzdem also die Berührungsfläche der zweiten Lsg. mit Glaswänden eine ungleich gröfsere war, blieb die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der sehr kleinen Versuchsfehler die gleiche. Glaswolle übt einen stark verzögernden Einfluſs aus, aber aus dem einfachen Grunde, weil dieselbe durch Abgabe von Alkali den Säuretiter sehr bedeutend herabsetzt. (ZP. **5**. 607—8. 24/6. [Mai] Phys. chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

F. M. Raoult, *Dampfspannungen von Lösungen.* Der Vf. hat sich der dankenswerten Mühe unterzogen, seine gesamten bahnbrechenden Unterss. über diesen Gegenstand zu einem abgerundeten Bilde zu vereinen. Da über die Arbeiten bereits einzeln referiert wurde (**78**. 626. **87**. 49, 739, 1193. **88**. 914, 1322. **90**. I. 658. **90**. II. 3, vgl. auch Übersicht **89**. II. 274), so mag hier nur angegeben werden, dafs in den verschiedenen Kapiteln die experimentellen Methoden, die Abhängigkeit der Dampfspannungen von den Siedetemperaturen, der Einfluſs der Temperatur u. der Konz. auf die Dampfspannungen der Lsgg., der Einfluſs der Natur der gelösten Stoffe u. des Lösungsmittels auf die Dampfspannungen der Lsgg., sowie die Anwendungen zur Molekulargewichtsbestimmung besprochen werden. (An. [6.] **20**. 297—370. Juliheft. Grenoble.) NERNST.

P. Hautefeuille und **J. Margottet**, *Zerlegung des Wasserdampfes* In einer ersten Versuchsreihe wurden äquivalente Volume von O u. H bei Ggw. wechselnder

Mengen Cl in einem Eudiometer mittels des elektrischen Funkens zur Verpuffung gebracht. Auf die Beschreibung des Apparates, welcher es gestattete beliebige, aber genau vorher bestimmbare Volume der verschiedenen Gase im Eudiometer zu mischen, u. auf die Einzelheiten der Methode, welche bei der Analyse des Gasgemisches nach der Explosion zur Anwendung kam, mufs verwiesen werden. Das Verhältnis des bei der Verpuffung an den O zu dem an das Cl gebundenen Wasserstoffes erwies sich als unabhängig von der Natur des zündenden Funkens, sowie auch von dem Drucke, unter welchem das Explosionsgemisch stand; es varierte stetig mit der Menge des zugegen befindlichen Chlors. Wenn das Volum des letzteren mehr als die Hälfte des H betrug, so wurde es kleiner als eins, u. nimmt schnell ab, wenn die Menge des Chlor zunimmt. Wenn das Volum des Cl das doppelte von dem des H beträgt, so bildet sich W. bereits nicht mehr in merklicher Menge. Die Ggw. eines indifferenten Gases beeinflufst obiges Verhältnis nicht merklich.

In einer zweiten Versuchsreihe gelangten äquivalente Volume von H u. Cl bei Ggw. wechselnder Mengen O zur Explosion. Die Menge H, welche an den O ging, war immer kleiner als die zur Bildung von Salzsäuregas verbrauchte; selbst als 3 Vol. O auf 1 Vol. H kamen, betrug die letztere Menge das 3,2 fache der ersteren; auffallender Weise änderte sich dies Verhältnis nur wenig, wenn weniger O zugegen war; als nur $^1/_4$ Vol. O beigemischt war, stieg es nicht höher als auf 4,5. (An. [5] **20**. 416—32. Juli.) NERNST.

Ch. Ed. Guillaume, *Theorie der Lösungen.* Nach den bekannten Dissoziationsgesetzen mufs W. wenigstens spurenweise dissoziiert sein, d. h. stets minimale Mengen von Sauerstoff u. Wasserstoff enthalten, von denen es auf keine Weise befreit werden kann. Dem Vf. erscheint diese Folgerung unwahrscheinlich, weil die aufserordentlich geringfügigen Spuren dissoziierten Gases das Gleichgewicht des Systemes nicht beeinflussen könnten. Wenn man annimmt, dafs die gelösten Moleküle bei genügend kleiner Konzentration aufeinander absolut keine Wirkung mehr ausüben, meint Vf. auch dem Volum, das ein gelöster Stoff einnimmt, eine obere Grenze setzen zu müssen, welche gleich der Summe der Wirkungssphären der gelösten Moleküle ist, u. dann würde obige Folgeurng aus den Dissoziationsgesetzen hinfällig werden, weil sie eben voraussetzt, dafs man dem von einem gelösten Körper eingenommenen Volum jeden beliebig grofsen Wert zuschreiben darf. Natürlich handelt es sich bei diesen Betrachtungen um so äufserst geringfügige Konzentrationen, dafs sie irgend welche experimentell realisierbare Folgerungen nicht zulassen. (AGen. [3.] **23**. 410—18. Maiheft.) NERNST.

Berthelot und **Matignon**, *Verbrennungswärmen einiger Schwefelverbindungen.* 1. *Thiophen.* Verbrennungswärme:

$$C_6H_4S_2 + 26O + \text{Wasser} = 4C_2H_4 + H_2O_2 + S_2O_6.H_2O_2 \text{ verd. } (50H_2O_2)$$

für 1 g 7970,1 cal., für 1 Mol. 669,5 Cal. bei konst. Vol., 670,9 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme:

$$C_8 \text{ (Diamant)} + H_4 + S_2 = C_6H_4S_2 \text{ flüssig} \ldots\ldots -14{,}9 \text{ Cal.}$$

2. *Taurin.* Verbrennungswärme:

$$C_4H_7NS_2O_6 + 15O + \text{Wasser} = 2C_2O_4 + 5HO + N + S_2O_6.H_2O_2 \text{ verd. } (64H_2O_2)$$

für 1 g 3080,6 cal., für 1 Mol. 385,0 Cal. bei konst. Vol., 385,7 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme:

$$C_4 \text{ (Diamant)} + H_7\ N + S_2 + O_6 \ldots\ldots\ldots +185{,}7 \text{ Cal.}$$

3. *Schwefelkohlenstoff.* Verbrennungswärme (mit Campher verbrannt):

$$C_2S_4 \text{ flüssig} + 10O + 2H_2O_2 + \text{Wasser} = C_2O_4 + 2(S_2O_6.H_2O_2) \text{ verd. } (40H_2O_2)$$

für 1 g 5217 cal., für 1 Mol. 396,4 Cal. bei konst. Vol., 398,1 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme:

C_2 (Diamant) + S_4 = C_2S_4 (flüssig) . . −22,6 Cal., gasförmig −27,0 Cal.
(Cr. **111**. 9—11. [7/7.*].) SACHSSE.

Berthelot u. Matignon, *Thermische Untersuchungen über Zuckerarten.* 1. *Erythrit.* Verbrennungswärme für 1 Mol. 502,3 Cal. bei konstantem Volum, 502,6 Cal. bei konstantem Druck. Bildungswärme aus den Elementen:

C_8 (Diamant) + H_{10} + O_8 = $C_8H_{10}O_8$ . . . . . +219,6 Cal.

Lösungswärme (1 Tl. auf 50 Tle. W.) für 1 Mol. −5,54 bei 24°. Die Verbrennungswärmen sind von:

Methylalkohol, flüssig	170	113 Cal. für $C_2H_2O_2$
Glykol, flüssig	283	
Glycerin, krystallisiert	388,6	114 Cal.
Erythrit „	502,6	
Erythrit „	502,6	113 Cal. × 2.
Mannit „	728,5	

Es besteht also ein regelmäfsiger Fortschritt zwischen den Verbrennungs- und folglich auch den Bildungswärmen, u. der Vermehrung der Atomigkeit oder Valenz bei den Alkoholen. Man hat weiter als Unterschiede zwischen den molekularen Verbrennungswärmen:

Äthylalkohol—Glykol	+41,5
Propylalkohol—Glycerin	+42,7 × 2
Butylalkohol-Erythrit	+43,5 × 3.

Es ist dies durch Substitution eines Atomes Wasserstoff durch Hydroxyl entwickelte Wärme.

2. *Arabinose.* Verbrennungswärme für 1 Mol. $C_{10}H_{10}O_{10}$ 557,1 Cal. für konstanten Druck u. Vol. Bildungswärme aus den Elementen 259,4 Cal.

3. *Xylose.* Verbrennungswärme für 1 Mol. 560,7 Cal. bei konstantem Druck u. Volum. Bildungswärme aus den Elementen 255,8 Cal. Die Verbrennungswärmen beider Zucker sind für gleiche Gewichte nahe dieselben, wie für Glykose.

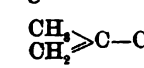
4. *Raffinose.* Verbrennungswärme für 1 Mol. $C_{36}H_{32}O_{32}$ 2026,1 Cal., Bildungswärme aus den Elementen 775,3 oder 258,4 × 3 Cal., nahezu die Summe von Saccharose u. Dextrin. Wasserfreie Raffinose, in dem 90fachen Gewichte W. aufgelöst, entwickelt für $C_{36}H_{32}O_{32}$ + 8,38 Cal. bei 18,1°. Das gewöhnliche Hydrat (15,9% W.) l. sich langsam u. schwierig in der Kälte, Lösungswärme für $C_{36}H_{32}O_{32}.5H_2O_2$ −9,72 Cal. Hieraus kann man ableiten, dafs die Verb. von Raffinose mit W. 18,1 Cal. entwickelt, wenn W. flüssig, u. 10,95 Cal., wenn W. fest. Diese beträchtlichen Werte erklären die grofse Stabilität des Hydrates.

5. *Inosit.* Der inaktive Inosit, aus rechts- u. linksdrehendem bereitet, gab für 1 g 3676,8 cal., für ½ Mol. (180 g) 661,8 Cal., Bildungswärme aus den Elementen 318,0 Cal. Der wahre inaktive Inosit gab 666,5 Cal. (Verbrennung), 313,3 Cal. (Bildung). Die Bildungswärme des Rechts- u. Linksinosits ist 316,2 Cal., die Verbrennungswärme 663,6 Cal. (Cr. **111**. 11—14. [7/7.*.) SACHSSE.

Organische Chemie.

F. Couturier, *β-Dipropylen.* Behandelt man Pinakon, $C_6H_{14}O_2$, mit konz. Schwefelsäure, so besteht das Produkt nicht allein aus Pinakolin. Durch fraktionierte Destillation konnte Vf. daraus einen bei 65° sd. Körper isolieren, der indessen auf diesem Wege nicht rein erhalten werden konnte. Der die Substanz verunreinigende

O-haltige Körper schien sich mit Chlorcalcium verbinden zu können, u. Vf. erhitzte daher mit dieser Substanz u. destillierte über Na ab, wobei zuletzt eine nahezu reine, bei 69,5° sd., in W. unl. Substanz von der Formel C_6H_{10} erhalten wurde. Dieselbe verbindet sich weder mit ammoniakalischem Kupferchlorür, noch mit Silbernitrat, giebt aber mit Brom die krystallisierende Verb. $C_6H_{10}Br_4$.

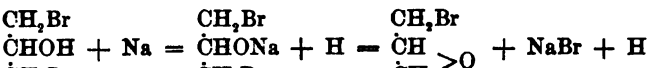


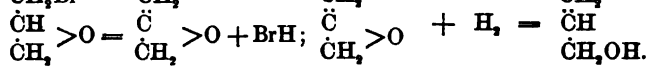
Nach seinen Eigenschaften u. seiner Bildungsweise mufs der Kohlenwasserstoff die nebenstehende Formel eines Diäthylenkohlenwasserstoffes oder *Dipropylens* erhalten. Die Verb. unterscheidet sich deutlich von dem nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe, welchen Faworski durch Einw. von alkoh. Kali auf Pinakolinchlorid, $C_6H_{13}Cl$, erhielt. Das Dipropylen bildet sich auch bei anderen Rkk. Phosphorsäureanhydrid giebt mit Pinakon Pinakolin u. eine gewisse Menge dieses Kohlenwasserstoffes, auch erhält man denselben durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Pinakon. Letztere Rk. haben bereits Thörner u. Zincke versucht, um die Äther des Pinakons darzustellen, wobei sie aber nur höher sd. Kohlenwasserstoffe, welche sie nicht reinigen konnten, erhielten. Beim Erhitzen von Pinakon mit Essigsäureanhydrid auf 80—90° mehrere Tage lang erhielt Vf. das bei 70° sd. Dipropylen, welches dasselbe Tetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, lieferte, u. daneben den Diacetyläther des Pinakons, $C_6H_{12}(OC_2H_3O)_2$. Die Ätherifikation des Pinakons vollzieht sich auch in der Kälte u. giebt eine viel bessere Ausbeute. Man mufs aber die Substanzen mehrere Monate miteinander in Berührung lassen. (BPar. [3.] **4**. 30—31.) Sachsse.

Ossian Aschan, *Über die Konstitution des α-Dibromhydrins.* β-Dibromhydrin giebt nach vom Verf. bestätigten Angaben von Tollens entsprechend der Formel $CH_2Br.CHBr.CH_2OH$ bei der Oxydation mit HNO_3 die αβ-Dibrompropionsäure, das α-Dibromhydrin, dem die Formel $CH_2Br.CHOH.CH_2Br$ zukommt, liefert neben Monobromessigsäure hauptsächlich Dinitrobrommethan (H. I. 221). α-Dichlorhydrin liefert verhältnismäfsig viel Chloressigsäure neben wenig Chlordinitromethan.

Die Essigester der Dibromhydrine werden aus diesen mit Essigsäureanhydrid bei 120° erhalten. *Aceto-α-dibromhydrin,* $C_5H_8O_2Br_2$, fl. K. 227—228°, D_{16}. 1,8248. *Aceto-β-dibromhydrin,* $C_5H_8O_2Br_2$, fl. K. 227—228°, D_{16}. 1,8281. Mit konz. HNO_3 wurde nur der *Salpetersäureester des β-Dibromhydrins* als bei 106—107° unter 26 mm sd. Öl rein gewonnen. (B. **23**. 1826—31. 14/7. [23/6.] Helsingfors. Univ.-Laboratorium.) Wagner.

Ossian Aschan, *Zur Geschichte der Umlagerungen in der Allylreihe.* Bisher ausgeführte Verss. durch Einw. von Na auf α-Dichlor- oder α-Dibromhydrin zum Trimethylenalkohol zu gelangen, waren erfolglos, neben Allylalkohol wurden Epichlor- und Epibromhydrin erhalten. Vf. glaubt, dafs die Rk. im Sinne folgender Formeln vor sich geht:





Als Beweis für diese Anschauung dienen aufser der Thatsache, dafs Allylalkohol u. Epichlor(brom)hydrin entstehen, der Umstand, dafs Dibromhydrin beim Erhitzen — z. B. beim Destillieren gröfserer Mengen — nach:

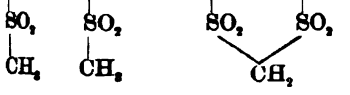
$$C_3H_6Br_2O = C_3H_5BrO + BrH$$
$$C_3H_5BrO = C_3H_4O + 2BrH$$

in Epibromhydrin, bez. Akroleïn zerfällt. Bemerkenswert erscheint, daſs α-Dibromhydrinacetat mit Na in äther. Lsg. unterhalb des K. des Ä. neben Epibromhydrin und Allylalkohol auch Allylacetat liefert; die Rk. verläuft sehr verwickelt. Verf. nimmt an, daſs hierbei Wasser (?) entsteht und α-Dibromhydrin frei wird, welches dann die Bild. von Epibromhydrin und Allylalkohol ermöglicht. Die Bildung des Allylacetats erklärt Verf. nicht. (B. **23**. 1831—39. 14/7. [23/6.] Helsingfors. Univ.-Laboratorium.) WAGNER.

E. Baumann, *Über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Aldehyde.* Vierte Mitteilung (vgl. **90**. I. 388). *Formaldehyd und Schwefelwasserstoff.* Vf. hat früher nachgewiesen, daſs bei dieser Rk. Merkaptane entstehen. Diese leicht veränderlichen Verbb. sind bisher nicht isoliert worden, jetzt nach Umwandlung in Disulfide u Thioäther aber voneinander getrennt u. einzeln nachgewiesen. Erhalten wurden Derivate von Methylenmerkaptan, $CH_2(SH)_2$, Thiodimethylenmerkaptan, $S(CH_2.SH)_2$, u. Dithiotrimethylenmerkaptan $CH_2(SCH_2.SH)_2$.

Die durch Säure aus dem Reaktionsprod. von H_2S auf Formaldehyd gefällte Abscheidung wird mit alkohol. Jodlsg. versetzt so lange diese entfärbt wird u. dann aus A. umkrystallisiert.

Das entstandene *Trimethylentetrasulfid*, $CH_2(S.CH_2)_2S_2$, Nadeln, unl. in W., zll. in A. u. Ä., sll. in Chlf. u. Bzl., F. 83—84°, ist das Oxydationsprod. des Merkaptans, $CH_2(S.CH_2SH)_2$. Schüttelt man die mit H_2S gesättigte Formaldehydlsg. mit Ä. aus, löst den Ätherrückstand in NaOH u. schüttelt mit JCH_3 unter gelindem Erwärmen, so entsteht ein Öl, welches bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. ein Trisulfon u. das Methylendimethylsulfon $CH_2(SO_2.CH_3)_2$ liefert. Des letzteren (Z. **14**. 55) Bild. beweist die Existenz des Merkaptans $CH_2(SH)_2$ im ursprünglichen Reaktionsprod. Das *Trisulfondimethyldimethylentrisulfon*, $SO_2(CH_2.SO_2CH_3)_2$, Prismen aus h. W., F. 184—185°, swl. in k. W., zll. in h. W., kl. in A., Ä., Bzl., besser in Eg., beweist die vorgängige Bild. von Thiodimethylenmerkaptan, $S(CH_2SH)_2$. Das Trisulfon steht in enger Beziehung zu dem **89**. II. 969 beschriebenen ringförmigen Trisulfon:



Der Konstitutionsunterschied tritt insofern scharf zu Tage, als im ringförmigen alle sechs, im anderen nur vier Wasserstoffatome leicht substituierbar sind. Statt des Dimethyldimethylentrisulfons erhält man das *Diäthyldimethylensulfon*, $SO_2(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$, Blättchen, F. 149°, wl. in W., wenn man statt Jodmethyl Bromäthyl anwendet. Daneben entsteht ebenfalls ein Disulfon, das Methylendiäthylsulfon, $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$ (**89**. II. 647). B. 1869—76. 14/7. [25/6.] Freiburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Berichtigung über Cyanaceton.* (Vergl. **90**. II. 46). HOLTZWART hat diese Verb. bereits als aus dimolekularem Cyanmethyl entstehend nachgewiesen. — Die Verb. von GLUTZ (H. I. 810) hat doch die Zus. des Cyanacetons, ist aber dimolekular. (B. **23**. 1816. 14/7. [20/6.] Zürich.) WAGNER.

G. Ciamician u. C. U. Zanetti, *Über das Verhalten der Pyrrole gegen Hydroxylamin.* Durch Einw. von NH_2OH auf die Pyrrole (**89**. II. 585) entstehen die Dioxime der entsprechenden γ-Diketone. *n-Äthylpyrrol*, ein tertiäres Pyrrol, setzt sich mit NH_2OH, wie folgt, um:

$$\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!\!>\!NC_2H_5 + \begin{matrix}NH_2OH\\NH_2OH\end{matrix} = NH_2.C_2H_5 + \begin{matrix}CH_2.CH:N.OH\\CH_2.CH:N.OH\end{matrix}$$

Ausbeute 20%. Die Vermutung der Vff., daſs die Iminogruppe beim Pyrrol als NH_3 austrete, ist damit als richtig erwiesen. *n-Phenylpyrrol*, $(C_4H_4N.C_6H_5)$, in gleicher

Weise behandelt, bleibt unverändert. Zur Prüfung des Einflusses, den die Stellung der Radikale zum N-Atom der Pyrrole bei dieser Rk. ausübt, behandelten die Vff. das *αβ-Dimethylpyrrol* in gleicher Weise mit NH_2OH. Es entstand das *Dioxim des α-Methyllävulinaldehyds* (*α-Methyllävulindioxim*), $C_6H_{12}N_2O_2$, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3C{=}CH\\ HC{=}C\end{matrix}\!>\!NH + \begin{matrix}NH_2OH\\ NH_2OH\end{matrix} = NH_3 + \begin{matrix}CH_3.C.CH:NOH\\ H_2C.C(CH_3):NOH\end{matrix}$$

Lichtgelbe Nadeln oder Prismen, F. 87—90°, ll. in A. u. W., reduzieren Fehling'sche u. ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. Ausbeute 55%. *Dinatriumverbindung*, $[CH_3.C(NO.Na).CH_2.CH(CH_3).CH(NO.Na)]$, gelblichweifses Pulver. Durch Reduktion mit Na u. A. entsteht: *αβ-Dimethyltetramethylendiamin* von der Konstitution:

$$\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.CH(CH_3).CH_2\\ NH_2 \qquad\qquad\qquad NH_2\end{matrix}.$$

Wasserhelle Fl., K. 175°, an der Luft rauchend u. von NH_3-Geruch. Ähnlich der isomeren Verb. *αα'*-Dimethyltetramethylendiamin (2,5-Diamidohexan) von J. Tafel.

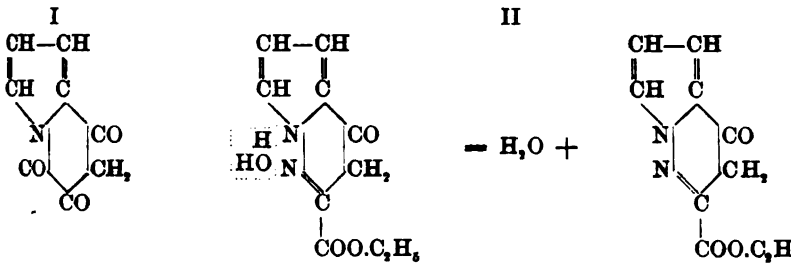
Die Vff. stellten von diesem Diamin das neutrale Oxalat, F. 244°, das Chloroplatinat u. Chloroaurat her.

Phenylierte Pyrrole. Nur das *αα'-Methylphenylpyrrol*, $[C_4H_3(CH_3)_\alpha(C_6H_5)_{\alpha'}NH]$, liefert eine oximartige Verb. (nur 25% Ausbeute); das *αα'*-Diphenylpyrrol u. das c-Tetraphenylpyrrol verhalten sich indifferent. Aus *αα'*-Methylphenylpyrrol entsteht *Acetophenonacetondioxim*, $C_6H_5.C(NOH).CH_2.CH_2.C(NOH).CH_3$, kleine Nädelchen, F. 108°. C. Paal hatte früher (B. **16**. 2868) das Monoxim durch Einw. von NH_2OH auf Acetophenonaceton in alk. Lsg. dargestellt. Das Monoxim geht beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit in das von den Vff. dargestellte Dioxim über. Ll. in A., Eisessig u. Ä., swl. in W. u. PAe. Die Ester der Pyrrolcarbonsäuren, Indol, Thiophen u. *αα'*-Dimethylthiophen werden nicht angegriffen.

An den beobachteten Ausbeuten bei der Einw. von NH_2OH auf Pyrrole zeigen die Vff., dafs der Widerstand, den der Pyrrolring leistet, nicht nur von der Natur der Pyrrolwasserstoffe ersetzenden Radikale, sondern auch von ihrer Stellung zum N-Atom abhängt. Negative Radikale, wie C_6H_5 u. COOH, erhöhen denselben, ähnlich wirkt die Ggw. eines Radikals an Stelle des Iminwasserstoffes, besonders C_6H_5. Positive Radikale, CH_3, namentlich in den *α*-Stellungen, erleichtern die Aufspaltung des Pyrrolringes in Verbb. mit offener Atomkette. Vermutlich giebt die Ausbeute an Dioxim einen allgemeinen Mafsstab zur Beurteilung der Widerstandstähigkeit der Pyrrole ab. (B. **23**. 1787—93. 14/7. [15/6.] Bologna. Univ.-Lab.) Hefelmann.

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrylmethylketon. Äthylester der Pyrroylbrenztraubensäure*, $C_4H_3NH.CO.CH_2.CO.COO.C_2H_5$, entsteht durch Einw. von Oxaldiäthylester auf *α*-Acetylpyrrol in Ggw. von Na-Äthylat. Gelbe Blättchen, F. 123°, ll. in A. u. Bzl., wl. in W., fast unl. in PAe.; schwach sauer reagierend, mit Cu-Acetat in alkoh. Lsg., grüner, kryst. Nd., mit Fe_2Cl_6 Grünfärbung. Freie Pyrroylbrenztraubensäure konnte daraus nicht dargestellt werden. Wird durch Ätzalkalien in Acetylpyrrol u. Oxalsäure zers.

Iminanhydrid der Pyrroylbrenztraubensäure, $C_8H_5.NO_2$. Entsteht neben dem Äthylester u. wird aus den Mutterlaugen desselben mit HCl abgeschieden. Gelbe Nadeln, zers. sich gegen 250°, ohne zu schm., ll. in A. u. Essigsäure, wl. in Bzl., unl. in PAe., zers. in wss. Lsg. Fe_2Cl_6 färbt letztere rotbraun. Konstitution wahrscheinlich (I):



Einwirkung von NH_2OH auf Pyrroylbrenztraubensäureäthylester. Es bildet sich *Pyrroylisonitrosopropionsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, weiße Nadeln, F. 123—124°, Wird durch wss. KOH-Lsg. zu *Pyrroylisonitrosopropionsäure*, $C_8H_6N_2O_3$, verseift. Weiße, glänzende Nadeln, F. 179°, ll. in A., wl. in Bzl., Chlf., unl. in W. Gibt mit $AgNO_3$, $CaSO_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$, Fe_2Cl_6 u. Pb-Acetat Ndd., mit $NiSO_4$ keine Fällung.

Betreffs der Konstitution nimmt Vf. an, daß der Hydroxylaminrest den in der α-Stellung befindlichen Ketonsauerstoff ersetzt, u. daß aus dem zuerst entstandenen Isonitrosoester durch H_2O-Abspaltung das Anhydrid entsteht (II). (B. **23**. 1793—97. 14/7. [6.] Bologna. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Adolphe Renard, *Phenyldithienyl.* Die Verb. entsteht gleichzeitig mit dem Phenylthiophen bei Einw. von Schwefel auf Toluol. Um sie zu isolieren, nimmt man den in A. wl. Rückstand bei der Darst. des Phenylthiophens (vergl. **89**. II. 1021) mit sd. Benzol auf. Das Phenyldithienyl krystallisiert in farblosen Blättchen, die bei 209° schm. u. sublimierbar sind. Es ist in A. Ä., PAe. wl., etwas l. in Chlf. u. Essigsäure, sll. in sd. Bzl. u. Toluol. Mit Isatin u. Schwefelsäure entsteht blaue Färbung, mit Phenanthrenchinon eine grüne. Die Formel ist $C_6H_5—(C_4H_2S—C_4H_2S)$. Kaliumpermanganat ist in alk. oder neutraler Lsg. ohne Einw.; Chromsäure oxydiert das Phenyldithienyl in essigs. Lsg. vollständig; ersetzt man die krystallisierte Essigsäure durch ein Gemenge gleicher Volumteile Essigsäure u. W., so erhält man etwas Benzoësäure.

Tribromphenyldithienyl, $C_{14}H_7Br_3S_2$, entsteht mittels überschüssigen Broms, weiße Krystalle, bei 320° schm., in A., Bzl., Chlf. swl., in CS_2 wl. Mit Isatin u. Schwefelsäure keine Färbung. *Dinitrophenyldithienyl*, $C_{14}H_8(NO_2)_2S_2$, entsteht durch Einw. gewöhnlicher oder rauchender Salpetersäure. Gelbes Pulver, bei 273° schm., unl. in Ä. u. PAe., swl. in A., Essigsäure u. Chlf., etwas l. in Bzl. Mit Isatin u. Schwefelsäure ohne Färbung. Bei Behandlung mit einem Tropfen Natronlauge bei Ggw. von A. erhält man, wie mit den Dinitrothiophenen, eine rote Färbung, welche durch Einw. von Säuren verschwindet. Die *Phenyldithienylsulfosäure*, $C_{14}H_8(SO_3H)_2S_2$, erhält man durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 150°. Das Ba-Salz, $C_{14}H_8(SO_3)_2BaS_2$, bildet farblose, ll. Krystalle. (Cr. **111**. 48—49. [7/7.*].) SACHSSE.

J. Meunier, *Umwandlung von Glykose in Sorbit.* Vf. hat die Frage, was aus Glykose durch Hydrogenation mit Na-Amalgam wird, wieder aufgenommen, indem er dabei die Eigenschaften der Verbb. des Mannits u. Sorbits mit Paraldehyd u. mit Benzaldehyd benutzte (vgl. **89**. I. 42. 248. 369), welche zur Isolierung u. Charakterisierung des Mannits u. Sorbits selbst in kleinen Mengen sehr geeignet sind. Zu den Verss. diente reiner Traubenzucker des Handels. Es wurden dabei die von dem Vf. früher (**90**. I. 798) beschriebenen Verbb. von Benzaldehyd mit Sorbit erhalten u. zwar in Mengen, welche einer Ausbeute von 35—40% im Sorbit von dem angewandten Zucker entsprechen. Außerdem erhielt Vf. eine Verb. von Benzaldehyd mit Isopropylalkohol, auf welche er zurückkommen wird. (Cr. **111**. 49—51. [7/7.*].) SACHSSE.

Prud'homme, *Nitroprusside.* Alkalische Nitrite wandeln beim Kochen das Ferridcyankalium in Nitroprussidkalium um:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + NO_2K = K_4FeCy_6 + K_2FeCy_5(NO) + KCy + O.$$

Läfst man auf Ferridcyankalium eine Lsg. von Na-Nitrit u. Na-Disulfit einwirken, so erhält man eine sehr konz. Lsg. von Nitroprussidnatrium. Vf. beschreibt ausführlich die Mengenverhältnisse, unter denen diese Mischung vorgenommen werden mufs. Ein Gemenge von Na-Nitrit, Na-Hyposulfit u. rotem Blutlaugensalz giebt beim Kochen der Lsg. weit mehr Nitroprussidsalz als ohne das Hyposulfit. (Cr. **111**. 45—46. [7/7.*].) SACHSSE.

André Bidet, *Änderung aromatischer Verbindungen durch Luft und Licht.* Vf. weist nach, dafs die Färbung, welche viele aromatische Verbb. unter diesen Umständen annehmen (z. B. Anilinsalze, Toluidin, Resorcin, Naphtol, Naphtylamin etc.) nicht eine Folge einer denselben wesentlichen Eigenschaft ist, sondern durch Verunreinigung mit fremden Substanzen in unendlich geringen Spuren hervorgerufen und durch passende Reinigung beseitigt werden kann. (Cr. **111**. 47. [7/7.*].) SACHSSE.

Louis Hugounenq, *Tetrachlorphenol.* Zur Darst. dieser Verb. erhitzt man Tetrachloranisol mit Jodwasserstoffsäure von D. 1,7 auf 145—148°. Das Reaktionsprodukt, in Soda gelöst, wird daraus durch HCl gefällt. Formel $C_6HCl_4.OH$. Es krystallisiert in weifsen, bei 152° schm. Nadeln, ist unl. in W., ll. in allen organischen Lösungsmitteln, sublimierbar, K. 278° unter Zers. Die alkoh. Lsg. wirkt als Säure u. zers. namentlich in der Wärme Carbonate. Das Ammoniumtetrachlorphenat bildet weifse Nadeln, welche sich rötlich färben u. NH_3 verlieren. Formel $C_6HCl_4.O.NH_4$. Das Silbersalz, $C_6HCl_4.OAg$, bildet eine amorphe gelbe, am Lichte unveränderliche M., unl. in W. u. A., l. in NH_3 u. Salpetersäure. Das Bleisalz, $(C_6HCl_4O)_2Pb$, ist ein weifses amorphes Pulver, das Kupfersalz, $(C_6HCl_4O)_2Cu$, ist ein unl. rotbraunes Pulver. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat erhält man den Acetyläther, $C_6HCl_4O.C_2H_3O$, in weifsen Prismen, unl. in W., l. in A., zersetzbar durch Kali. Durch Salpeterschwefelsäure erhält man kein Nitroprodukt. (BPar. [3.] **4**. 8—9.) SACHSSE.

H. C. Parker, *Über Di-p-Tolylsulfoxyd.* Die Verb. entsteht nach der Methode von COLBY u. MC. LOUGHLIN (**87**. 335) aus Thionylchlorid u. Toluol bei Ggw. von $AlCl_3$ nach:

$$2C_6H_5.CH_3 + SOCl_2 = (C_6H_4.CH_3)_2SO + 2Cl.$$

Di-p-tolylsulfoxyd, $(C_6H_4CH_3)_2SO$, Krystalle aus PAe., F. 92°, sll. in Bzl., A., Ä., Chlf., Eg., wl. in k. PAe. Durch Reduktion der alkohol. Lsg. mit Na entsteht p-Ditolylsulfid, F. 56°, durch $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. wird Di-p-tolylsulfon, F. 158°, gebildet. Die Verb. analog dem Diphenylsulfoxyd aus Thionylchlorid und Quecksilberditolyl oder aus P_2O_5 u. Toluolsulfinsäure zu erhalten, war bisher nicht möglich. (B. **23**. 1844—46. 14/7. [25/6.] Organ. Lab. School of Mines, Columbia College New-York.] WAGNER.

A. Bistrzycki und **F. Ulffers**, *Über Diacyl-o-diamine.* Eine allgemeine Darstellungsmethode für diese Verbb., Diamine, in welchen in beide Amidogruppen je ein Säureradikal getreten ist, ist noch nicht bekannt, die folgende Methode ist allgemein anwendbar. Man kocht das Diamin mit überschüssigem Anhydrid, ist dieses fest, mit seiner Benzollösung; statt zwei Moleküle Anhydrid nimmt man 3—4 Moleküle. Dargestellt wurden: *Diacetyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)_2$, Nadeln aus W., F. 185—186°, ll. in sd. W., A., Chlf., Aceton, k. Eg., swl. in Ä., Bzl., Lg., *Dibenzoyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)_2$, Prismen aus Eg., F. ca. 300° unter Zers., im allgemeinen wl., zll. in sd. Äthylbenzoat; *Diacetyl-o-tolylendiamin*, $C_7H_7(NH.CO.CH_3)$, Prismen aus W., F. 210°, l. wie die Phenyl-

verb., bei der Destillation entsteht Äthenyltoluylenamidin; *Dipropionyl-o-toluylendiamin*, $C_7H_7(NHCO.C_2H_5)_2$, Nadeln aus W., ll. in warmen Lösungsmitteln, wl. in Ä., kaum l. in Lg., bei der Destillation entsteht *Propenyltoluylenamidin*, $CH_3.C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\rangle C.C_2H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 166°, zwl. in sd. W., kl. in Lg., sonst ll.; *Dicinnamyl-o-toluylendiamin*, $C_7H_7(NH.CO.C_9H_7)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 205 bis 206°, kl. in W., Ä., Lg., sonst ll.; *Dipropionyl-o-naphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NH.CO.C_2H_5)_2$, Prismen aus A., F. 191—192°, kl. in Ä., Lg., sonst beim Erw. ll. (B. **23**. 1876—80. 14/7. [27/6.] Berlin. Ogan. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

J. A. Bladin, *Über die Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure.* Die Triazolverbb. verhalten sich gegen $KMnO_4$ in alkal. Lsg. wie Pyrazolverbb., d. h. es tritt im Gegensatz zu den Pyrrolverbb. keine Zerstörung des Ringes ein. Phenylmethyltriazolcarbonsäure liefert Phenyltriazoldicarbonsäure, die noch nicht völlig untersucht ist u. schon in sd. wss. Lsg. CO_2 abspaltet u. in α-Phenyltriazolcarbonsäure übergeht. Mit dem Oxydationsprod. des Phenylmethyltriazols konnte die Säure noch nicht identifiziert werden.

α-Phenyltriazolcarbonsäure, $C_9H_7N_3O_2$, Blättchen aus W., F. 184° unter CO_2-Entwickl. $C_9H_6N_3O_2Ag + 1^1/_2H_2O$, $(C_9H_6N_3O_2)_2Cu$, hellblauer Nd., kl. in W.; $C_9H_7N_3O_2$, HCl, Blättchen aus sd. HCl; $C_9H_6N_3O_2CH_3$, Prismen aus A., F. 116,5—117°, ll. in A. u. Ä.; $C_9H_6N_3O_2C_2H_5$, Prismen aus Bzl. durch Lg., F. 72°, sll. in A., Ä., Bzl., kl. in Lg.; Amid, $C_9H_6N_3O.NH_2 + {}^1/_2H_2O$, Nadeln aus W., F. 194°, ll. in A. und w. W., zwl. in k. W. (B. **23**. 1810—15. 14/7. [19/6.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

G. Ciamician u. **C. U. Zanetti**, *Über das Phenylsuccinazon.* Phenylsuccinazon, kurz Succinazon, nennen die Vff. das Diphenyldihydrazon des Succinaldehyds, das sie früher (**89**. II. 494) durch Erhitzen des Dioxims mit freiem Phenylhydrazin auf 210°, jetzt leichter durch schwaches Erwärmen des Dioxims, in verd. wss. Lsg., mit Phenylhydrazinacetat erhielten. Mit kalter konz. HCl verrieben, spaltet das Succinazon 1 Mol. Phenylhydrazin ab u. liefert eine schwache, in Ä. ll., in PAe. unl., in A. wl. Base, $C_{10}H_{10}N_2$, F. 184—185°, welche sich weder als ein substituiertes Amidopyrrol, noch als Phenylpyridazon erwies. Die Mol.-Gew.-Bestimmung ergab die doppelte Formel $C_{20}H_{20}N_4$. Grofse Ähnlichkeit zeigte die Verb. mit der aus Methylphenylpyridazon von F. ACH (**89**. II. 651) durch Reduktion mit Na und A. dargestellte Base $C_{22}H_{24}N_4$, F. 200°, u. die Vff. sind daher geneigt, letztere als das höhere Homologe des Succinazonderivates anzusprechen. Aus dem Phenylsuccinazon entsteht somit durch Abspaltung von 1 Mol. Phenylhydrazin, $C_{16}H_{18}N_2 + C_6H_8N_2 = C_{10}H_{10}N_2$, ein Pyridazinderivat, dem die doppelte Formel $C_{20}H_{20}N_4$ zukommt. Die Konstitutionsfrage bleibt vorläufig noch offen. Ähnliche Beobachtungen machten die Vff. auch beim Acetonylacetonazon, u. sie gedenken die Unterss. auf die Dihydrazone anderer γ-Diketone auszudehnen. (B. **23**. 1784—87. 14/7. [16/6.] Bologna. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Hugo Schiff, *Über Quecksilberbenzamid.* Quecksilberbenzamid (**90**. II. 101) ist aufser gegen Jod auch gegen KJ, C_2H_5Br, Cu, $Cl.CO.OC_2H_5$ in äther. Lsg. beständig; gegen letzteres Reagens ist auch Benzamid beständig. Säuren und H_2S zersetzen das Quecksilberbenzamid leicht. (B. **23**. 1816—17. 14/7. [20/6.] Florenz. Univers.-Laboratorium.) WAGNER.

Amé Pictet u. **J. Fert**, *Über die Einwirkung von Chlorzink auf Methylacetanilid.* PICTET u. BUNZL zeigten (**89**. II. 446), dafs Äthylacetanilid durch Schmelzen mit $ZnCl_2$ gröfstenteils in Chinaldin übergeht, daneben entsteht p-Amidoäthylbenzol. Angenommen wurde, dafs zunächst die Äthylgruppe in den Benzolkern wandert u. sich o- u. p-Acetamidoäthylbenzol bildet. Aus Methylacetanilid mufste hiernach Methylketol und p-

Amidotoluol erwartet werden. Neben p-Toluidin entsteht aber Chinolin, welches vielleicht aus anfänglich gebildetem Methylketol entsteht. Nach FISCHER und STECHE (**87**. 1039) geht Methylketol durch Chlorzink bei hoher Temperatur in Chinolin über. (B. **23**. 1903—4. 14/7. [2/7.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ossian Aschan, *Zur Kenntnis der Oxanilsäure.* I. Darstellung 20 g Anilin u. 25 g wasserfreie Oxalsäure werden bis zur Beendigung der Wasserabspaltung auf 130—140° im Ölbade erhitzt, das gebildete Anilinsalz gepulvert in siedende Lsg. von 20 ccm H_2SO_4 in 480 Tln. W. eingetragen und mit Ä. ausgeschüttelt. Ausbeute 73 g aus 100 g Anilin. II. Einige Salze. $C_{16}H_{13}N_3O_6K + H_2O$, platte Prismen, wl. in k. W., $C_6H_{13}N_2O_6Na + 3H_2O$, Blätter, swl. in W., beide wurden durch Mischen der warmen Lsgg. von Nitrat und Säure erhalten. II. Chlorid. *Oxanylchlorid*, $C_6H_5.NH.CO.COCl$, Blätter, F. 12,5°, sehr reaktionsfähig, viel W. bildet Oxanilsäure, wenig W. Oxanilid, nach $2C_6H_5.NH.CO.COCl + H_2O = HCl + CO + CO_2 + (C_6H_5NH)C_2O_2$, bei der Dest. entsteht Carbanil (10 g aus 20 g). Erhalten wurde das Chlorid durch ca. 2 Min. langes Erwärmen von 15 g Oxanilsäure mit 19 g PCl_5 im Wasserbade, es wird durch PÄe. (K. 60—80°) von gleichzeitig gebildetem Oxanilid getrennt und aus PAe. umkrystallisiert.

Zur Darst. von *Carbanil* werden 20 g Oxanilsäure mit 27 g PCl_5 zwei Minuten im Wssserbade erhitzt, das ölige Reaktionsprod. destilliert u. im Destillat Carbanil u. $POCl_3$ durch Fraktionieren getrennt. Bei dreimaligem Fraktionieren wurden aus 20 g Oxanilsäure 10—12 g Carbanil erhalten. (B. **23**. 1820—25. 14/7. [23/6.] Helsingfors. Univ.-Lab.) WAGNER.

M. Schöpff, *o-Nitrodiphenylamin und einige Derivate.* Zur Darst. des o-Nitrodiphenylamins (**90**. I. 258) verwendet Vf. jetzt o-Bromnitrobenzol und als Lösungsmittel überschüssiges Anilin oder Glycerin, rhombisch, 0,4678 : 1 : 06709. Analog wird *o-Nitrophenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_{12}N_2O_2$, erhalten, F. 68°, mit Naphtylaminen u. mit p-Brom-m-nitrotoluol wurden keine Resultate erhalten. Reduziert man o-Nitrodiphenylamin bei 120° mit alkohol. Schwefelammon, so entsteht *Phenyl-o-phenylendiamin (o-Amidodiphenylamin)*, $C_{12}H_{12}N_2$, Nadeln aus h. W., sll. in Bzl., Aceton, Chlf., weniger in Lg., $FeCl_3$, oxydiert die salzsaure Lsg. zu *o-Phenylazimidobenzol*, $C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_5}_{N=N}$ (vgl. **89**. I. 427), Nadeln aus verd. A. Diese Verb. muſs mit der von GATTERMANN (**88**. 853) erhaltenen isomer sein. (B. **23**. 1839—44. 14/7. [24/6.] Berlin. Technol. Inst.) WAGNER.

O. Nastvogel, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der α-Anilidopropionsäure und α-Anilidonormalbuttersäure.* Wie schon früher (**89**. II. 453) kurz mitgeteilt, erhält man durch Umwandlung der beiden Anilidosäuren Piperazine. Die *α-Anilidopropionsäure* wurde behufs Darst. in gröſseren Mengen nicht aus gereinigtem *α-Anilidopropionsäureester* (K. 272° bei 757 mm), sondern dadurch gewonnen, daſs die aus α-Brompropionsäureester (4 Tle.) u. Anilin beim Erhitzen erhaltene Reaktionsmasse einmal mit W. gewaschen u. dann nach Zusatz von Kaliumhydrat (2 Tle. in 4—5 Tln. W.) mit Wasserdampf destilliert wurde. Die Eigenschaften der Körper sind die früher angegebenen. Derivate der α-Anilidopropionsäure: a. *α-Anilidopropionsäureanilid*, silberglänzende auch in verd. Mineralsäuren l. Nadeln; b. durch Erhitzen (160—180°) mit Essigsäureanhydrid u. Abdestillieren der Essigsäure im CO_2-Strome drei Körper: 1. l. in Ammoniak: *α-Acetanilidopropionsäure*, $C_6H_5N<{}^{CO.CH_3}_{CH(CH_3)(CO_2H)}$ (F. 143°, farblose Blättchen aus Bzl.), ist kein Zwischenprodukt bei der Darst. der Piperazine; 2. unlöslich in Ammoniak: *α. Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazin*, $C_6H_5N<{}^{CH(CH_3)-CO}_{CO-CH(CH_3)}>NC_6H_5$ (F. 183,5° unkorr. Nädelchen aus Bzl., l. in konz.

u. mäfsig verd. Salzsäure u. Schwefelsäure), erhalten durch Auskochen der in sd. W. löslicheren isomeren Verb. (F. 144—146°); *β. Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazin*, $C_{18}H_{18}N_2O_2$ (F. 144—146° unkorr., farblose Nädelchen, in sämtlichen Lösungsmitteln leichter l. als die isomere Verb.), erhalten durch Auskochen mit W. (s. o.) u. Fällen mit absolutem A. aus der Chlf.-Lsg. — Derivate der *α-Anilidonormalbuttersäure*: Durch Erhitzen (170—205°) im indifferenten Gasstrome mit Essigsäureanhydrid wurden folgende Prodd. erhalten: 1. Acetanilidobuttersäure (braunes Öl), durch HCl aus der ammoniakalischen Lsg. gefällt. 2. *Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazin*, $C_6H_5N<\frac{CH(C_2H_5)-CO}{CO-CH(C_2H_5)}>N.C_6H_5$ (F. 260° unkorr., Nadeln, ll. in h. Chlf. u. Aceton, wl. in A., unl. in W.), erhalten aus dem durch Ammoniak ausgeschiedenen Harz durch Erwärmen mit A. u. Behandeln des in A. unl. Teiles mit Chlf.; aus der alkoh. Lsg. scheidet wss. Kali denselben Körper (F. 260°) ab (s. folgende Abhandlung); 3. eine Substanz (F. 163°, farblose, seideglänzende Nädelchen, l. in Bzl., unl. in Ä.), welche nahezu wie das Piperazin, $C_{20}H_{22}N_2O_2$, zusammengesetzt ist, u. durch Ausschütteln der ammoniakalischen Lsg. mit Ä. gewonnen wird. (B. **23**. 2009—15. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

O. Nastvogel, *Über die Isomerie der Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazine.* Die erwähnten Piperazine können als den Anhydriden der Dimethyl- u. Diäthylbernsteinsäuren (C. A. BISCHOFF) entsprechend aufgefafst werden, u. liefs sich eine Aufklärung der Isomerieverhältnisse durch Überführung der Isomeren ineinander erwarten. Zu diesem Zwecke wurden die Piperazine mit Kali gespalten, die Spaltungssäuren sowohl für sich als auch in manchen Fällen mit Essigsäureanhydrid erhitzt, dadurch in die Piperazine zurückverwandelt u. hierbei Übergänge beobachtet. 1. Spaltungsprodukte des Piperazins (F. 183,5°) mit wss. u. alkoh. Kali: a. eine Säure (F. 96—110°, Warzen); b. eine Säure von der Zus. einer *Anilidopropionylanilidopropionsäure*, $C_{18}H_{20}N_2O_3$ (F. 78—80° unter teilweiser Zers., krystallinisch, unl. in W. u. Lg.), geht selbst mit kalter konz. Schwefelsäure nicht in das Piperazin über; 2. Spaltungsprodukt des Piperazins (F. 144—146°) mit Kali; dieselbe in Warzen krystallisierende Säure (F. 79—80°), wie aus dem Piperazin (F. 183,5°) erhalten. 3. Die bei 1. u. 2. erhaltene Spaltungssäure (F. 79—80°) geht beim Erhitzen vorzugsweise in das Piperazin (F. 144—146°) über, so dafs die Überführung des Piperazins (F. 183,5°) in das Piperazin (F. 144—146°) bewerkstelligt ist. 4. Aus den Zwischenfraktionen (F. 150—170°), welche Vf. bei Isolierung der beiden Piperazine (FF. 144—146° und 183,5°) erhielt, wurde durch Spaltung mit Kali eine Säure (F. über 90°) gewonnen, welche beim Erhitzen auf 120° bis zum Ende der Wasserabspaltung *Diphenyldimethyldiacipiperazin*, $C_{18}H_{18}N_2O_2$ (F. 172—173°) liefert. Letzteres ist hiernach u. nach weiter besonders angestellten Verss. das dritte isomere Piperazin, welches bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf α-Anilidopropionsäure entsteht. 5. Das Piperazin (F. 172—173°, flache, glitzernde Nadeln aus A. 50%ig) liefert durch Spaltung eine Säure (F. 96°), welche ebenso, wie die aus dem Piperazin (F. 183,5°) erhaltene Spaltungssäure (F. 96°) (s. o.), beim Erhitzen in das Piperazin (F. 172—173°) übergeht. 6. Als Umwandlungsprodukt selbst wurde das Piperazin (F. 183,5°) noch nicht beobachtet. — Zur Feststellung, ob nicht eines oder zwei der Piperazine etwa α-δ-Diaciverbindungen sind, sollen die Strukturisomeren dargestellt werden. (B. **23**. 2016 bis 2022. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

O. Nastvogel, *Über Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazine.* Das Piperazin, $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (F. 260°) liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali unter Spaltung u. Aufnahme von 1 Mol. W. die Säure $C_{20}H_{24}N_2O_3$ (F. 40—80°), farbloses Harz), welche dieselbe Löslichkeit wie die der Methylreihe zeigt, ebenfalls ölige Alkalisalze liefert u. wahrscheinlich ein Gemenge von Isomeren ist. Wird das aus der äth. Lsg. des bei der Spaltung entstandenen in Alkali l. Prod. erhaltene gelb gefärbte Harz auf

120° bis zur vollständigen Wasserabspaltung erhitzt, so resultiert neben Piperazin (F. 260°) ein isomeres *Diphenyldiäthyldiacipiperazin*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (F. 145° unkorr., farblose Nadeln aus verd. A., wl. in h. W., l. in Ä. etc.), welch letzteres (2 g) beim Erhitzen mit Kaliumhydrat (5 g in 40 ccm 50%ig A.) in das Piperazin vom F. 260° umgewandelt wird; wss. Kali bewirkt diese Umwandlung etwas langsamer, aber ebenso vollständig. Das Piperazin (F. 145°) mußte in dem bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf α-Anilidonormalbuttersäure gewonnenen Prod. (F. 140—160°) vorhanden sein, u. wurde in letzterem dadurch nachgewiesen, daß bei Zusatz von etwas Kaliumhydrat zur alkoh. Lsg. nach kurzem Erwärmen das bei 260° schm. Piperazin auskrystallisiert; möglicherweise ist aber auch in der Fraktion 140—160° ein anderer Körper vorhanden, der dieselbe Umwandlung erleidet. Die bei der Gewinnung des Piperazins (F. 260°) erhaltene Fraktion (F. 163°) wurde zur Unters. mit Kaliumhydrat gespalten, die gewonnene Säure auf 120° bis zum Ende der Wasserabspaltung erhitzt u. hierbei wiederum ein Körper der Zus. eines *Diphenyldiäthyldiacipiperazins*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (F. 194—200°. farblose flache Nadeln aus absolutem A.) erhalten, dessen Zusammenhang mit dem Körper (F. 163°) noch nicht erkannt wurde. Letzteres soll weiter festgestellt u. ferner die Darst. der möglichen Strukturisomeren zum Beweis für die Natur dieser Körper bewerkstelligt werden. (B. **23**. 2022—25. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**, *Über Diphenylmonoaci- und α-β-diacipiperazin*. Das schon früher (**89**. II. 453) beschriebene *Diphenylmonoacipiperazin*:

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_5$ (F. 148°), welches in besserer Ausbeute (60%) nach A. SKARZYNSKI durch 3½ bis 4stündiges Erhitzen der Mischung von Äthylendiphenyldiamin, Chloressigsäure und Natriumacetat u. Reinigung des Piperazins durch verd. Schwefelsäure gewonnen wird, liefert: 1. beim Kochen mit alkoh. Kalilauge u. Zers. der Kalisalzlösung durch Salzsäure: *Anilidoäthylenphenylglycin*, $C_6H_5N(CH_2.CH_2.NHC_6H_5)(CH_2.CO_2H)$ (F. 116° unter stürmischer Gasentwickelung, farblose Prismen, Rosetten, ll. in Alkalien), wird beim Kochen mit W. oder A. rasch, beim Stehen mit verd. Säure langsam in das Piperazin (F. 148°) zurückverwandelt. 2. Bei Einw. von salpetriger Säure: a. *Diphenylmononitrosoacipiperacin*, $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-C(NOH)\end{matrix}>NC_6H_5$ (Z. 220—235°, gelber Körper; ll. in Eg., Chlf.; wl. in Bzl.; unl. in Lg., Ä., A.), giebt die LIEBERMANN'sche Rk.; b. einen gelblichen Körper (Z. etwas oberhalb 110°). 3. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. (Temp. 20°): *Diphenyl-α-β-diacipiperazin*:

$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CO\end{matrix}>N.C_6H_5$ (F. 258—260°, farblose Blättchen, wl. in A. u. Bzl.), zers. sich mit alkoh. Kalilösung in Äthylendiphenyldiamin (F. 65°) u. oxalsaures Kalium, ist identisch mit dem aus Oxalsäure u. Äthylendiphenyldiamin erhaltenen Körper, u. erstreckt sich daher die Oxydation zunächst auf die dem CO benachbarte CH_2-Gruppe. Bei der Oxydation in der Hitze wurden CO_2 u. harzige Substanzen gebildet. — Das Diphenyl-α-β-diacipiperazin a. wird durch *Essigsäureanhydrid* u. Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur weiter zu *Diphenyltetracipiperazin*, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5$ (F. über 300°) oxydiert, welches die von ABENIUS beschriebene Spaltung durch Anilin in Oxanilid zeigte. Durch die Leichtigkeit, mit welcher die Piperazine Sauerstoff aufnehmen, unterscheiden sie sich wesentlich vom Piperidin; b. liefert beim Durchleiten von gasförmiger salpetriger Säure durch die Lsg. in konz. Schwefelsäure den Körper $C_{16}H_{10}N_6O_2$ (F. 290°, gelb, krystallinisch, wl. in Eg., unl. in Ä. etc.) giebt die LIEBERMANN'sche Rk. nicht; c. liefert beim Kochen mit 10%iger wss. Kalilauge Äthylendiphenyldiamin u. oxalsaures Salz, nicht aber eine Spaltungssäure (Zwischenprodukt), während bei den entsprechenden o- u. p-Ditolylverbindungen die Spaltungssäuren

isoliert werden konnten. — Beim Erhitzen (½ Stunde, 140—150°) von Äthylendiäthoxydiphenyldiamin (3 g) mit Chloressigester (1 g) u. wasserf. Natriumacetat (1 g) entsteht *Di-p-äthoxydiphenylmonoacipiperazin*, $C_2H_5OC_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_4OC_2H_5$ (F. 162°, farblose Krystalle aus Ätheralkohol, ll. in h. A. u. Bzl.). Da die Überführung des Äthylendi-o-tolyldiamins mittels Chloressigsäure in ein Monoacipiperazin nicht gelingt, dagegen sich die aus p-Toluidin erhaltene sekundäre Base sich der obigen analog verhält, so geht hervor, daſs die o-Stellung der Alkylgruppe ein Hindernis für die Bildung des Piperazinringes ist, wenn derselbe nur ein Sauerstoffatom enthalten soll. (B. **23**. 2026—30. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**, *Über die Einwirkung von Chloressigsäure und Oxalsäure auf Äthylen-o-ditolyldiamin.* In 50%iger Ausbeute wird Äthylen-o-ditolyldiamin, $CH_3^1.C_6H_4.NH^3.CH_2.CH_2.NH^1.C_6H_4.CH_3^2$ (F. 71°) folgendermaſsen erhalten: o-Toluidin (50 g) u. wasserfr. Natriumcarbonat (25 g) werden auf 120—125° erhitzt, dann Äthylenbromid (44 g) zugefügt u. 15 Min. auf 140° erhitzt; hierauf mit Wasserdampf destilliert u. von der zurückgebliebenen M. das Öl in sd. A. (80%ig) gelöst. Das auskrystallisierte Äthylenditolyldiamin (F. 71°) liefert beim Erhitzen (130—160°) mit Chloressigsäure u. Natriumacetat nicht Monoacipiperazin, sondern das sauerstofffreie *Ditolylpiperazin*, $CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_3$ (F. 153,5 bis 154,5°, Nadeln aus A.), dessen Isomerie mit dem Körper (F. 174°) durch weitere Verss. festgestellt werden soll. Bei Einw. von Chloracetylchlorid auf Äthylen-o-ditolylamin wurde Dichloracetylditolyldiamidoäthan:

$$CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO\quad\quad CO\\Cl.CH_2\quad\quad CH_2Cl\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_3$$

(F. 211—212°, weiſs, krystallinisch, l. in h. W.) erhalten. Letzterer Körper hätte beim Erhitzen mit o-Toluidin u. Natriumacetat einen Körper mit drei asymmetrischen Stickstoffatomen im Ring liefern können, ergab aber bei dieser Rk. einen Körper der Zus. von *Glykolsäure-o-tolid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.OH$ (F. 188—189°, farblose Krystalle aus A. 96%ig). Das durch Erhitzen (2 Stunden, 170°) von Äthylen-o-ditolyldiamin (1 Mol.) mit Oxalsäure (wasserfrei, 4 Mol.) in 50%iger Ausbeute erhaltene *o-Ditolyl-α-β-diacipiperazin:* $CH_3^1.C_6H_4N^2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO\quad\quad CO\end{matrix}>N^1C_6H_4.CH_3^2$ (**89**. II. 455) ist sehr beständig und wird erst beim Kochen mit 1 Mol. Kaliumhydrat in 10%iger alkoh. Lsg. zers. Beim Fällen mit Salzsäure resultiert als weiſser, flockiger Nd. jedenfalls die Säure $CH_3.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH\\CO.CO_2H\end{matrix}>NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 100° unter Zers. krystallinisch aus Ä. durch Lg.), welche schon im Exsikkator unter Wasserabgabe in das Piperazin zurückverwandelt wird. (B. **23**. 2031—35. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**, *Über die Einwirkung von Chloressigsäure und Oxalsäure auf Äthylen-p-ditolyl- und α-dinaphtyldiamin.* Das aus Äthylen-p-ditolyldiamin, Chloressigsäure u. Natriumacetat bei 175—180° entstehende, schon früher (**89**. II. 453) beschriebene *p-Ditolylmonoacipiperazin*:

$$CH_3^1.C_6H_4.N^4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>N^1.(C_6H_4.CH_3^4$$

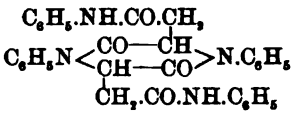
zeigt folgendes Verhalten: 1. Das Piperazin ist beständig gegen wss. Alkali. 2. Alkoh. Kaliumhydrat spaltet das Piperazin unvollständig zu $CH_3^1.C_6H_4.N^4(CH_2.CH_2.N^1H.C_6H_4.CH_3^4(CH_2.CO_2H)$. 3. Sowohl bei Einw. salpetriger Säure (Eg., KNO_2, Temp. nicht über 17°), als auch bei Oxydation mit Chromsäure in Eg.-Lsg. unter Kühlung lieferte das Piperazin *p-Ditolyl-αβ-diacipiperazin*:

$$CH_3^1.C_6H_4.N^4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO\quad\quad CO\end{matrix}>N^1.C_6H_4.CH_3^4$$

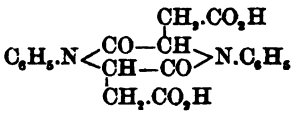
(F. 263°, farblose Blättchen aus 60%ig. A., ll. in Eg., Chlf. etc.). Letzterer Körper wird a. durch Chromsäure in Essigsäureanhydridlsg. vermutlich zu *Tetracipiperazin* (F. über 300°) oxydiert, u. b. durch alkoh. Kaliumhydrat in oxalsaures Salz u. Äthylenditolyldiamin, resp. bei Anwendung von 1 Mol. Kaliumhydrat in eine Säure, $CH_3.C_6H_4.N(CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3)(CO.CO_2H)$ (Z. 135°, bei 197° vollständig geschm., farblose Krystalle, geht beim Kochen in Eg. in das ursprüngliche Piperazin wieder über) gespalten. *Äthylen-α-dinaphtyldiamin*, $C_{10}H_7.NH.CH_2.CH_2.NH.C_{10}H_7$ (F. 127°), wurde von MALKIN durch Erwärmen (130°) von α-Naphtylamin (50 g), Na_2CO_3 (19 g) u. Zugabe von Äthylenbromid (33 g) in 40%ig. Ausbeute gewonnen. Diese Base giebt beim Erhitzen (170°, 2 Stdn.) mit Natriumacetat u. Monochloressigsäure nicht Monoacipiperazin, sondern salzsaures Äthylendinaphtyldiamin, $C_{22}H_{20}N_2.HCl$ (F. 221 bis 223°, ll. in Eg.) (B. **23**. 2035—40. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der Äpfelsäure.* WISLICENUS erhielt das *Äpfelsäuredianilid*, $C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH.OH.CO.NH.C_6H_5$ (F. 197°, nach ARPPE 175°, farblose, blätterige Krystalle aus A.) beim Erhitzen (nicht über 175°, u. nicht länger als 2 Stdn.) von Anilin (2 Mol.) mit Äpfelsäure (1½ Mol.). Dieses Dianilid (1 Mol.) wird bei 145—150° mittels Essigsäureanhydrid (2 Mol.) sehr leicht in das Piperazin I (F. 300° unter Zers., l. in Eg., wahrscheinlich ein Gemenge zweier geometrisch isomerer Verbb.), übergeführt, welches sich durch Einw. von alkoh. Kaliumhydrat (4 Mol.) in Anilin u. das Kaliumsalz der *Diphenyl-αγ-diacipiperazin-ββ'-homocarbonsäure* II (F. der Säure 226—228°, ll. in A. etc.) spaltete.

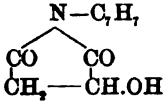
I



II



Die übrigen aromatischen Basen zeigen in bezug auf diese Rk. ein abweichendes Verhalten. So entsteht: 1. Beim Erhitzen (140—150°) von 1 Mol. Äpfelsäure und 1½ Mol., besser 2 Mol. Toluidin: *Äpfelsäuremonotoluid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH.OH.CH_2.CO_2H$ (F. 178°, weifse Nadeln aus A.). 2. Saures, äpfelsaures Toluidin (F. 122 bis 125°) (2 Mol.) giebt beim Erhitzen (130—140°, 2 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid unter Austritt von W. u. Äpfelsäure *Acettoluid*, $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 107°, Nadeln aus PAe.). 3. 1 Mol. Toluidin u. 1 Mol. Äpfelsäure liefern beim Erhitzen *Äpfelsäureditoluid*, $C_7H_7.NH.CO.CH.OH.CH_2.CO.NH.C_7H_7$ (F. 180,5—181,5°, weifse Blättchen aus A., unl. in Ä.), u. *Äpfelsäuretoluid*:



(F. 114,5—116°, Krystalle aus Ä. u. Bzl.). 4. Äpfelsäure u. p-Toluidin liefern beim Erhitzen (150—160°) das *Äpfelsäuredi-p-toluid*, $C_7H_7.NH.CO.CH.OH.CH_2.CO.NH.C_7H_7$ (F. 205—208° aus Eg.), welches mit Essigsäureanhydrid bei 160° kein Piperazin, sondern das *Di-p-toluid* der *Fumarsäure*, $C_7H_7.NH.CO.CH:CH.CO.NH.C_7H_7$ (F. über 300° Nadeln) entstehen läfst. 5. 1 Mol. Äpfelsäure u. 2 Mol. α-Naphtylamin reagierten bei 150—160° unter Bild. von *Äpfelsäure-α-dinaphtalid*, $C_{10}H_7.NH.CO.CH_2.CH.OH.CO.NH.C_{10}H_7$ (F. 205°, krystallin., wl. in A., ll. in Eg. etc.), welches mit Essigsäureanhydrid einen Körper, $C_{26}H_{22}N_2O_4$ (F. 223—224°) liefert, der wahrscheinlich das Acetylprod. $C_{10}H_7.NH.CH_2.CH(OCO.CH_3).CH_2.CO.NH.C_{10}H_7$ ist. 6. β-Naphtylamin u. Äpfelsäure liefern nach CHENKIN u. GRÜNBERG zwei Körper, von welchen der eine das *Äpfelsäuredinaphtalid*, $C_{24}H_{20}N_2O_3$ (F. 260—263° unter Zers., gegen Essigsäureanhy-

drid sehr beständig) darstellt. Bei Reinigung des letzteren mit h. W. wurde noch ein wl. Körper (F. 193°, farbl. Krystalle aus A.) erhalten, der *Äpfelsäure-β-naphtil*, $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO—CH.OH\\CO—CH_2\end{matrix}$, zu sein scheint. Letztere Unterss. sind noch im Gange. (B. **23**. 2040—47. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**, *Über die Anilide und Toluide der Weinsäure.* Beim Erhitzen von weinsaurem Anilin für sich wurde von MEISSNER *Tartranilsäure*, $C_6H_5.NH.CO.CH.OH.CH.OH.CO_2H$, u. eine Reihe amorpher, gelblicher Produkte (F. 200—225°) erhalten, von welchen einige Fraktionen der Formel C_6H_5NO nahe kommen. Weitere Verss., Erhitzen (160°) von Tartranilid mit Weinsäure unter Zusatz von Eisessig, ferner Erhitzen (175—180°) von Tartranilid mit Weinsäure u. Phosphorpentoxyd führten bis jetzt zu so geringen Mengen an Reaktionsprodukten, daſs das etwa entstandene Piperazin nicht isoliert werden konnte. Weinsäure (alkoh. Lsg.) giebt mit o-Toluidin (äther. Lsg.) stets das saure, weinsaure o-Toluidin (F. 151 bis 152°, l. in k. W., A. etc.). Dieses geht beim Erhitzen (160°) mit 1 Mol. Toluidin in das *Ditoluid*, $CH_3.C_6H_4NH.CO.CH.OH.CH.OH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 182—183°, weiſse Blättchen aus 70%ig. A.) über. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf diese Verb. entsteht kein Piperazin, sondern ein Diacetylprod. $C_{22}H_{24}N_2O_6$ (F. 221—222°), so daſs also die p-Bindung in den Piperazinen nicht so leicht eintritt. Das saure, weinsaure p-Toluidin (F. 198° unter Zers.) lieferte beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 185° das *Ditoluid*, $C_{18}H_{20}N_2O_4$ (F. 264° unter Zers., weiſse, seideglänzende Nadeln aus A.), das mit Essigsäureanhydrid unter Bild. des *Diacetylproduktes*, $C_7H_7.NH.CO—CH.O.C_2H_2O—CH.OC_2H_3O—CO.NH.C_7H_7$ (F. 202°) reagiert. (B. **23**. 2047—51. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**, *Versuche zur Darstellung von Tetraci- und Triacipiperazinen der aromatischen Reihe.* Um zu Diphenyltetracipiperazin zu gelangen, wurde: 1. *Oxanilsäureamylester*, $C_6H_5.NH.CO.CO.OC_5H_{11}$, a. erhitzt, wobei Oxalsäurediamylester (K. 262°, farblose Fl.), u. Oxanilid (F. 250°) resultierten; b. Oxanilsäureamylester durch Kali gespalten; Produkte: Anilin u. Oxalsäure; c. mit Salzsäure in der Kälte gesättigt u. dann destilliert, Produkte: Oxanilid, CO_2, CO u. Isoamylchlorid. 2. *Phenyloxaminsäureäthylester* (F. 67°) wurde a. für sich destilliert: Destillationsprodukte: Phenylcarbylamin, A., CO_2, CO, Oxanilid im Rückstande. Die Spaltung verlief nach der Gleichung:

$$3C_6H_5.NH.CO.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5NC + C_2H_5OH + 2CO_2 + CO + C_6H_5.NH.CO—CO—NHC_6H_5 + (C_2H_5)_2O;$$

b. destilliert unter Durchleiten von Chlorwasserstoff, wobei die Spaltung folgendermaſsen verlief:

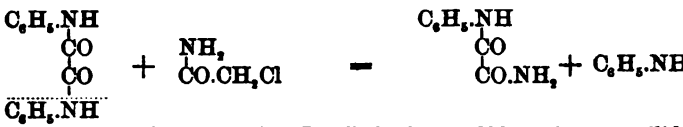
$$2C_6H_5NH.CO.CO_2.C_2H_5 + 2HCl = C_6H_5NH—CO—CO—NH.C_6H_5 + 2C_2H_5Cl + CO_2 + CO + H_2O;$$

c. mit Natriumäthylat zur Entziehung von A. behandelt: Resultat: oxanilsaures Natrium. 3. *Oxanilid* wurde mit wasserfreier Oxalsäure u. Phosphorpentachlorid behandelt, wobei letzteres nur auf die Oxalsäure wirkte u. das Oxanilid zurückgewonnen wurde. Zur Gewinnung des Triacipiperazins: 1. Erhitzte WITTLICH Phenylglycinanilid, $C_6H_5.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$, mit Oxalsäure auf 140—145°, wobei Oxanilid, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, u. Diphenyl-αγ-diacipiperazin nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_5NH.CO.CH_2NH.C_6H_5 + C_6H_5NH.CH_2.CONH.C_6H_5 + HO.CO.COOH = C_6H_5N<\begin{matrix}CO—CH_2\\CH_2—CO\end{matrix}>N.C_6H_5 + C_6H_5NH.CO.CONH.C_6H_5 + 2H_2O.$$

2. Lieſs man auf Oxanilid Chloracetamid bei 240° einwirken, u. verlief die Rk. nach der Gleichung:

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

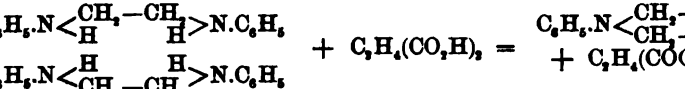


Es waren also Phenyloxamid (I) (F. 224°) u. Chloressigsäureanilid (II) (F. 134,5°, farbl. Krystalle) gebildet worden. (B. **23**. 2051—55. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

C. A. Bischoff u. **O. Nastvogel**, *Versuche zur Darstellung von Ringen, welche zwei Stickstoffatome und zwei, drei und sechs Kohlenstoffatome enthalten.* Die Leichtigkeit der Bild. hydrierter Ringe vom Typus $N<\frac{C-C}{C-C}>N$ liefs versuchen, ob auch bei gröfserer oder kleinerer Zahl von Kohlenstoffatomen Ringschliefsungen stattfinden, wodurch ein Schlufs auf die Richtung der Stickstoffvalenzen gezogen werden kann. Resultate: 1. Methylenjodid u. Anilin reagieren bei 105—110° aufeinander unter Bild. glasartiger Massen von der Zus. eines Gemisches der beiden Körper:

$$C_6H_5.NH.CH_2.NH.C_6H_5 \text{ u. } C_6H_5.N<\frac{CH_2}{CH_2}>N.C_6H_5.$$

2. Trimethylenbromid u. Anilin liefern beim Erhitzen (140°) u. Anwesenheit von Natriumcarbonat eine grau gefärbte Base, deren salzsaures Salz bei 221—224° schm. u. weiter untersucht wird. 3. Bernsteinsäure u. Äthylendiphenyldiamin wirken bei 175 bis 180° energisch unter Bild. von *Diphenylpiperaxin* (F. 163°) aufeinander ein, wobei Anilin frei wird. In den wss. Lagg. wurden lediglich Bernsteinsäure u. Anilin gefunden u. verlief die Rk. nach der Gleichung:



4. Bernsteinsäureanhydrid u. Äthylendiphenyldiamin liefern ebenfalls Diphenylpiperazin, u. eine Säure (F. 76—80° unter Gasentwickelung, Krystalle) von wahrscheinlich der Zus. $\begin{matrix}C_6H_5.N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5\\ CO.CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. 5. Wird Phosgengas durch eine auf 140° erhitzte Benzollsg. von Phenylglycinanilid geleitet, so resultiert *Äthenyldiphenylamidin*, $C_{14}H_{14}N_2$ (F. 132°, farblose Nadeln aus A.) nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5 + COCl_2 =$$
$$C_6H_5.NH.C(CH_2)=N.C_6H_5 + CO_2 + [Cl_2 ?].$$

Dieser Prozefs ist einer der seltsamsten in der Reihe derjenigen, welche von den Vffn. mit den aromatischen sekundären Basen durchgeführt wurden. In den Nebenprodukten konnte kein Oxanilid, sondern nur chlorhaltige Produkte gefunden werden, u. entzieht bei dieser Rk. sehr wahrscheinlich das Chlor oder der Sauerstoff einem zweiten Molekül des Anilides die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome. Ist diese Ansicht richtig, so mufs in den Nebenprodd. der Körper $C_6H_5.N<\frac{CH_2}{CO}>N.C_6H_5$ vorhanden sein, was noch bewiesen werden soll. (B. **23**. 2055—60. 14/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

Robert Behrend und **Ernst König**, *Über ein dimolekulares Isomeres des Benzaldoxims.* BEHREND zeigte vor kurzem, dafs β-Dibenzylhydroxylamin glatt zum Isobenzaldoximbenzylester oxydiert werden kann. Auch β-Benzylhydroxylamin kann durch CrO_3, oxydiert werden, das Produkt ist ein dimolekulares Polymeres der Benzaldoxime und zeigt die Rkk. der Nitrosoverbb. Verff. halten die Verb. für dimolekulares Nitrosotoluol, $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.N-O\\ C_6H_5.CH_2.N-O\end{matrix}$.

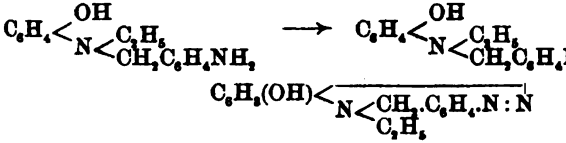
Nitrosotoluol, $(C_7H_7NO)_2$, wss. Lsg. von essigs. β-Benzylhydroxylamin wird mit Ä. überschichtet und unter Umschütteln mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzt, das Nitrosotoluol scheidet sich ab, der Ä. enthält ziemlich viel Benzaldoxim. Krystalle aus h. Eg. oder Chlf., F. 127°—128°, unl. in W., wl. in A., Ä., Bzl., Eg., sll. in Chlf. Beim Kochen mit A. entsteht quantitativ Benzaldoxim, mit Na, A. u. Benzylchlorid Isobenzaldoximbenzyläther.

Behrend wendet sich ferner gegen Willgerodt's Ausführungen (**90**. I. 1048) und erklärt, dafs der Prioritätsstreit gegenstandslos ist, nachdem van't Hoff's Priorität festgestellt ist (**90**. I. 660). Abgesehen davon handle es sich für ihn (Behrend) nur um den Stickstoff, bez. das Ammoniakmolekül. Dafs dieses zwei von vornherein festliegende Pole habe, könne nicht durch unhaltbare Folgerungen für Phosphor u. Arsen hinfällig gemacht werden. Dies umsoweniger, als die Verteilung der chemischen Kräfte eines Atoms wesentlich durch die Natur der mit ihm verbundenen Atome bedingt ist.

Weiterhin äufsert Behrend sich über die Affinitätskräfte. Er ist nicht der Ansicht, dafs elektrische Energie und chemische Energie identisch sind. Jedes Atom habe, im freien Zustande gedacht, eine gewisse Summe chemischer Energie, welche in Form positiver oder negativer Kräfte auf die einzelnen Valenzen des Atoms verteilt ist. Auf wieviel Punkten eine Anhäufung stattfindet, ist wesentlich abhängig von der Natur des Atoms, dessen Wertigkeit deshalb nur innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Die Art der Verteilung der Energie auf die Valenzen hängt mehr von den mit dem Atom verbundenen anderen Atomen ab. Aufser an den besonderen Bindepunkten nimmt Behrend über das ganze Atom zerstreute Energie an, welche zwar unter den jeweiligen Umständen kein weiteres Atom binden kann, wohl aber auf Atome entgegengesetzten Charakters einen Einfluſs ausübt, der die richtenden Kräfte (Wislicenus, V. Meyer) erklären kann. (B. **23**. 1773—79. 14/7. [21/6.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) Wagner.

Eug. Lellmann u. Harald Boye, *Über intramolekulare Umsetzung einer Diazosalzgruppe mit einem Phenolreste.* Die vom Tetrahydrochinolin (**90**. II. 107) sich ableitenden Indamine entfärben sich, weil durch intramolekulare Umwandlung der Wasserstoff zur chromophoren Gruppe wandert u. die Leukoverb. erzeugt. Möglich erschien auch die Bild. eines Farbstoffes durch intramolekulare Umlagerung, wenn die sonst in verschiedenen Molekülen enthaltenen Bestandteile chromophorer Gruppen in einem Moleküle vorhanden sind.

Etwas derartiges erfolgt beim Diazotieren von o-Amidobenzyläthyl-m-amidophenol, wobei nach



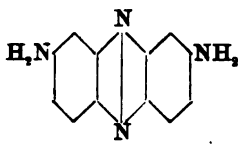
ein Azofarbstoff entsteht, welcher als Azobenzyläthylamidophenol oder Azooxyäthylbenzylanilin zu bezeichnen ist. *o-Amidobenzyläthyl-m-amidophenol*, Blättchen aus Ä., F. 145°, wurde durch Reduktion von o-Nitrobenzyläthyl-m-amidophenol gewonnen, welches durch Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Äthyl-m-amidophenol entsteht. (B. **23**. 1781—83. 14/7. [21/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) Wagner.

R. Nietzki u. Otto Ernst, *Über Derivate des Diphenylamins und des Phenazins.* Um die bisher vermutete, aber keineswegs bewiesene Zusammengehörigkeit des Toluylenblaus von O. N. Witt mit den Derivaten des Diphenylamins darzuthun, suchten die Vff. die einfachsten Analoga des Toluylenblaus u. Toluylenrots aus p-Phenylendiamin zu gewinnen. Dinitrochlorbenzol, $C_6H_2Cl^1NO_2^2NO_2^4$, reagiert mit

mit p-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. unter Bildung von *Dinitroamidodiphenylamin*. Metallschimmernde, braunrote Blättchen, F. 177°; ziemlich ausgeprägt bas. Charakter. Pikrat braune Nadeln, Chlorhydrat schwach gelbe Nadeln. Monacetylderivat rubinrote Nadeln, F. 238°; entsteht auch durch Einw. von Dinitrochlorbenzol auf Monacetylparaphenylendiamin. Diacetylderivat bräunlichgelbe Blättchen.

Triamidodiphenylamin entsteht aus Dinitroamidodiphenylamin durch Reduktion mit $SnCl_2$ in HCl. Chlorhydrat flache Nadeln, die an der Luft blauviolett werden. Sulfat beständiger. Die Base ist die Leukobase des einfasten Analogen des Toluylenblaus u. geht durch Oxydationsmittel in einen violettblauen Farbstoff über, der dem Toluylenblau sehr ähnlich, aber unbeständiger ist.

Diamidophenazin. Darst. 20 g Triamidodiphenylamin-Sn-Doppelsalz löst man in $^1/_2$ l W., fügt 2 g $CaCO_3$ hinzu u. versetzt mit 20 g ca. 60%ig. Weldon-Braunstein. Man kocht, bis die Fl. gelbbraun ist, versetzt die abfiltrierte Lsg. mit einigen Tropfen HCl u. salzt mit NaCl aus. Die Azinbase, F. 250°, zentimeterlange, dunkelgelbe Nadeln, ist ll. in A. u. Ä., wl. in k., ziemlich ll. in h. W. mit gelber Farbe u. starker Fluoreszenz. Konstitution:



In verd. Säuren mit roter Farbe l.; konz. H_2SO_4 löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau u. Violett in Rot übergeht. Nitrat, Pikrat u. Platindoppelsalz krystallisieren gut und mit schönem Glanze. Die Diacetylverbindung schm. unscharf bei 330°. — Die Salze färben Seide u. tannierte Baumwolle mit einer roten Nuance, gelber als die einfachsten Safranine, annähernd wie Scharlachrot. Für die Färberei unbrauchbar.

Diamidophenazin bildet sich auch bei der gemeinschaftlichen Oxydation von p- und m-Phenylendiamin, reichlicher beim Kochen des letzteren mit Chinondichlorimid in alkoh. Lsg. Unter dem Einflusse der GRIESS'schen Rk. geht die Base in Phenazin über. (B. **23**. 1852—56. 14/7. Basel. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

T. Sandmeyer, *Zur Richtigstellung.* Vf. stellt aus Anlaſs neuerer Publikationen (**90**. I. 999; **90**. II. 171) fest, daſs in seine ursprüngliche Diazotierungsvorschrift sich ein Druckfehler eingeschlichen hat, welcher die Meinung erweckt hat, als ob er in konz. salzsaurer Lsg. diazotiert habe. Zu dem Verfahren von GATTERMANN (**90**. 999) speziell bemerkt Vf., das einzig prinzipiell neue dabei sei, daſs in der Kälte operiert werde. Ob dies in allen Fällen ein Vorzug sei, müsse dahingestellt bleiben. Wirksam sei jedenfalls nicht das Cu, sondern das daraus gebildete Cu_2Cl_2 etc. (B. **23**. 1880—81. 14/7. [2/7.] Basel. Anilinfarbenfabrik. J. R. GEIGY & Cie.) WAGNER.

Hugo Schiff u. A. Vanni, *Über die Toluylenurethane und Oxamethane.* Toluylendiurethan (H. III. 924) wird am besten aus Toluylendiamin u. Chlorkohlensäureäther in alkohol. Lsg. erhalten. In den Mutterlaugen bleibt Toluylendiaminchlorat und Toluylensemiurethan.

Toluylendiurethan wird von alkoh. NH_3 oder Anilin nicht angegriffen, kaum von Phenylsenföl. Toluylensemiurethan, $C_7H_6{<}^{NH.CO.OC_2H_5}_{NH_2}$, Nadeln aus verd. A. F. 90—91°, sll. in A., weniger in W., mit Phenylsenföl entsteht *Sulfocarbanil-toluylenurethan*, $C_7H_6{<}^{NH.CO.OC_2H_5}_{NH.CS.NH.C_6H_5}$, Prismen aus A., F. 154—155°, swl. in k. A.

Bei der Darst. des Toluylenoxamethans nach TIEMANN (H. III. 925), entsteht auch noch *Toluylendioxymethan*, $C_7H_6(NH.C_2O_2.OC_2H_5)_2$, F. 130°, u. bei Verwendung von 90—95% igem A. bei längerem Kochen *Amidotoluyloxamsäure*, $C_7H_6(NH_2)NH.C_2O_2OH$, swl. in A., F. 222—224°. Toluylenoxamethan giebt in alkoh. Lsg. mit Phenylsenföl

Sulfocarbanil-toluylenoxamethan, $C_7H_6<\begin{matrix}NHC_2O_2O.C_7H_6\\NH.CS.NH.C_6H_5\end{matrix}$, F. 154—155°, neben zwei anderen Verbb.

Die Toluylenoxamethane werden weiter untersucht, einige Derivate des Toluylendioxamethans sind durch intensiv süfsen Geschmack charakterisiert. (B. **23**. 1817—19. 14/7. [20/6.] Florenz. Univ.-Lab.) WAGNER.

Karl Auwers und **Viktor Meyer**, *Über Oxime halogenierter Benzophenone. Monochlorbenzophenon* liefert wenigstens zwei isomere Oxime, zu untersuchen bleibt, ob noch weitere bestehen, ferner, ob die Erscheinung durch den Eintritt des Halogens oder durch die dadurch veranlafste Unsymmetrie des Moleküls veranlafst wird. Jedenfalls ist die Existenz dieser Isomerie durch die Hypothese der Vff. nicht vorgesehen, wohl aber durch die verwandte Theorie von BEHREND (**90**. I. 660) u. durch die von HANTZSCH und WERNER (**90**. I. 370). (B. **23**. 2063—64. 14/7. [2/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eduard Hoffmann, *Über isomere Dioxime des Cuminils. Cuminil* (Di-p-propylbenzoyl), $C_3H_7.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.C_3H_7$, verhält sich in bezug auf Oximbild. wie die anderen Benzile. Dargestellt wurde das Cuminil durch Oxydation von Cuminoin, $C_3H_7.C_6H_4.CO.CHOH.C_6H_4.C_3H_7$ (4) mit CrO_3 (1) in Eg.-Lsg. Cuminoin wurde nach BÖSLER (H. III. 121) dargestellt, aber mit nur je 3 g Cuminol u. so 52% Ausbeute erhalten.

α-Cuminildioxim, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, aus Cuminil u. Hydroxylaminchlorhydrat in h. Methyl-A., blätterige Krystalle, F. 249°, kl. in A., Ä., Bzl., Diacetat, $C_{24}H_{28}N_2O_4$, F. 127°, wl. in A. u. Eg.; *β-Cuminildioxim*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, aus dem *α*-Dioxim mit 2 Tln. A. bei 140° nach 10—12 Stdn., Nadeln, F. 227°, ll. in A., das Diacetat wurde nur als Sirup erhalten. (B. **23**. 2064—66. 14/7. [2/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WG.

W. v. Miller u. **Rohde**, *Zur Synthese von Indenderivaten II* (vgl. **89**. II. 657). Die Kondensation von *Ketonen* zu Indenderivaten gelingt besser, als die der Aldehyde. Als allgemein gültige Bedingung der Indenbildung ist bei den Ketonen nur die Aufhebung der doppelten Bindung in der Seitenkette aufzufassen; der $COOC_2H_5$-Gruppe z. B. kommt nur die Bedeutung eines sehr begünstigenden Momentes zu. In m-Stellung nitrierte Ketone der Zimmtsäurereihe verhalten sich bei der Reduktion mit Sn u. HCl wie die entsprechenden Aldehyde: m-Nitrobenzalaceton giebt kein Indenderivat, m-Nitro-*α*-methylbenzalaceton dagegen m-Amido-*β*-*γ*-dimethylinden. *γ-Methylinden* erhielten die Vff. in minimaler Menge durch Kondensation von Benzylaceton nach ROSER's, für den Ester angegebenen Methode (A. **247**. 157) u. wiesen dasselbe durch das Pikrat nach, F. 75—76°, das die Vff. zuerst aus dem ROSER'schen *γ*-Methylinden darstellten.

α-Methylbenzylaceton, $C_6H_5.CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.CO.CH_3$, lieferte kein isolierbares Dimethylinden; entsteht aus *α*-methylhydrozimmtsaurem u. essigsaurem Ca durch trockene Destillation. Farbloses Öl, K. 238—239° (korr.), liefert keine Natriumdisulfitverbindung.

Anton Munkert, *Metaamido-βγ-dimethylinden*, $NH_2C_6<\begin{matrix}CH_2\\C\\CH_3\end{matrix}>C.CH$, entsteht aus m-Nitro-*α*-methylbenzalaceton durch Reduktion mit Sn u. HCl. m-Nitro-*α*-methylbenzalaceton erhielt Vf. durch Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Methyläthylketon in wss., alkoh. Lsg. unter Zusatz von sehr wenig NaOH; die Verb. wurde nicht näher unters. Das m-Amidoindenderivat bildet glänzende Blättchen, F. 62—63°, reduziert ammoniakalische Ag-Lsg., ll. in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Verfärbt sich am Lichte. m-Nitrobenzalaceton lieferte kein Indenderivat-, m-Amidobenzyl-

aceton (durch Reduktion von Amidobenzalaceton mit Na-Amalgam dargestellt.) ergab ebenfalls kein Indenderivat, während m-Amido-α-methylbenzalaceton in ein solches übergeführt wird. Dem α-Substituenten in der Seitenkette kommt demnach eine die Indenbildung befördernde Wirkung zu. (B. **23**. 1881—86. 14/7. [23/6.] München. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

W. v. Miller u. **Rohde**, *Zur Synthese von Indenderivaten III. Säuren.* Die Zimmtsäuren u. ihre Derivate kondensieren sich am besten zu Indenderivaten. Hydrozimmtsäure war nicht zu kondensieren. Fehlt ein α-Substituent in der Seitenkette, so muſs ein Substituent im Kern vorhanden sein. Die Indenbildung ist nicht, wie bei den Aldehyden, an die Besetzung der m-Stellung geknüpft; denn z. B. auch o- u. p-Bromhydrozimmtsäure liefern Indene. Auſser Br u. Cl ist auch CH_3 (im Kern) der Indenbildung günstig, dagegen bleibt letztere aus, wenn NH_2 Substituent ist, im Gegensatze zu den Erfahrungen bei den Aldehyden.

Methylhydrindon, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH.CH_3$, entsteht aus α-Methylhydrozimmtsäure unter dem kondensierenden Einflusse von konz. H_2SO_4 bei 150°. Farbloses, leicht flüchtiges Öl von pfefferminzartigem Geruche, K. 244—46° (korr.), wl. in W., ll. in anderen Lösungsmitteln, unl. in Alkalien. Phenylhydrazinverbindung. Gelbliche Blättchen, F. 116°.

Walther Miersch, *Bromhydrindone. Metabromhydrindon*, $BrC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$, aus m-Bromhydrozimmtsäure u. H_2SO_4 dargestellt. Weiſse Nadeln, F. 122—123°, nicht identisch mit GÖRING's Bromhydrindon, welches Vf. als *p-Bromhydrindon* charakterisiert u. aus p-Bromhydrozimmtsäure darstellt, die durch Reduktion von p-Nitrohydrozimmtsäure mit Sn u. BrH u. Diazotierung gewonnen wurde.

R. Zsigmondy, *Chlorhydrindone. m-Chlorhydrindon*, $ClC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$, durch Kondensation von m-Chlorhydrozimmtsäure, die Vf. durch Reduktion von m-Chlorzimmtsäure darst. Weiſse Nadeln, F. 95°, leicht sublimirbar, swl. in W., ll. in A., A. Aceton, Bzl. u. Eisessig. Phenylhydrazinverbindung sternförmig gruppierte, farblose Nadeln, die am Lichte scharlachrot werden. F. 139°. Durch Oxydation mit HNO_3 wird α-Chlorphtalsäure gebildet, die Ringschlieſsung erfolgte also in die p-Stellung zu Cl. α-Chlorphtalsäure liefert mit FISCHER's Reagens ein Phenylhydrazinsalz, Nadeln, F. 148°, swl. in W. *β-Methyl-m-chlorhydrindon* erhielt Vf. aus m-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure, welche letztere er aus m-Chlorbenzaldehyd, propionsaurem Na u. Propionsäure durch Erhitzen auf 150—170° darst. Das Hydrindon ist ein farbloses Öl von mentholartigem Geruche, swl. in W., ll. in A., Ä., PAe. etc., K. 265—268°.

Young, *Im Benzol substituierte Methylhydrindone. Paramethylhydrindon*, $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$, ausgehend von *Paramethylzimmtsäure* dargestellt. Letztere erhielt Vf. aus 4 Tln. p-Toluylaldehyd, 3 Tln. Natriumacetat u. 12 Tln. Acetanhydrid als in W. ziemlich ll., in A. u. Bzl. ll., in PAe. unl. feine Nadeln, F. 195,5°. Durch Reduktion mit JH geht dieselbe in *p-Methylhydroxizimmtsäure* über, F. 116°, welche, mit H_2SO_4 kondensiert, *p-Methylhydrindon* liefert. Weiſse Nadeln, F. 63°, l. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl. u. Ligroin.

m-Methylhydrindon aus m-Methylhydrozimmtsäure. Weiſse lange Nadeln, F. 59°.

Anton Munkert, *Versuche, α-substituierte m-Nitro- und Amidozimmtsäuren und Hydroxizimmtsäuren in Indenderivate überzuführen.* Der Erfolg war stets negativ. Vf. beschreibt nur die neuen Säuren.

m-Nitro-α-methylzimmtsäure aus m-Nitrobenzaldehyd, propionsaurem Na und

Propionsäure dargestellt. Blendend weifses Pulver, F. 197,5°. Ll. in h. A., Ä., Bzl. u. Eisessig, swl. in Lg. u. PAe. *m-Amido-α-methylzimmtsäure* durch Reduktion aus der Nitrosäure mit $FeSO_4$ u. NH_3. Hellgelbe, cm-lange Nadeln, F. 137°, swl. in k. W., ll. in A. u. Ä., Benzoylderivat, F. 190—191°. *m-Amido-α-methylhydroxiimmtsäure*, aus der vorigen durch Einw. von konz. HJ erhalten. Rotbraunes Öl. Benzylverbindung, F. 147—148°. — Phenylbernsteinsäure liefert kein Inden, Diphenylbernsteinsäure dagegen ein Doppelindon, das *Diphensuccindon;* erstere Säure enthält nur eine β-Seitenkette, letztere kann in doppelter Weise als eine α-substituierte Hydrozimmtsäure aufgefafst werden. — Die Vff. geben schliefslich noch eine Zusammenstellung der Säuren, welche Indone geben, und derer, die hierzu unfähig sind. Als α-substituierte Hydrozimmtsäuren geben Indone die α-Methylhydrozimmtsäure u. die Diphenylbernsteinsäure; als reduzierte Säuren mit einem Substituenten von bestimmtem Charakter im Benzol liefern Indone die m-Brom-, p-Brom-, m-Chlor-, m-Methyl- u. p-Methylhydrozimmtsäure; als nicht reduzierte Säuren, deren α-Substituent zur Indenbildung befähigt, liefern Indenderivate die Mono- und Dibromzimmtsäure, die α-Methylzimmtsäure (?) u. die m-Chlor-α-methylzimmtsäure. Vielleicht gehören zu letzterer Gruppe auch die Diphensäure u. die Diphenyl-o-carbonsäure von Gräbe und Aubin. (B. **23**. 1886—1902. 14/7. [28/6.] München. Lab. d. techn. Hochsch.) Hefelm.

S. Gabriel, *Synthese der Homopiperidinsäure und der Piperidinsäure.* Schotten (**88**. 1158) hat durch Oxydation von Benzoylpiperidin mit $KMnO_4$ u. Verseifung der zunächst entstehenden Verbindung die Homopiperidinsäure erhalten und als δ-Amidovaleriansäure erkannt. Vf. erhält diese Säure aus p-Brompropylphtalimid, welches zunächst mit Natriummalonsäureester zu Phtalimidopropylmalonsäureester, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$, vereinigt wird. Salzsäure spaltet in Phtalsäure, CO_2 u. δ-Amidovaleriansäure. Die Piperidinsäure, welche Schotten (H. III. 620) durch Oxydation von Piperylurethan mit HNO_3 u. Spaltung des Oxydationsprod. mit HCl erhielt, hat sich als γ-Amidobuttersäure erwiesen.

Phtalimidopropylmalonsäureäthylester, $C_{18}H_{21}NO_6$, monosymmetrische Krystalle aus Lg., 3,2601 : 1 : 1,6444, β 81°4′ (nach Fock) F. 46—48°.

Zur Darst. der γ-Amidobuttersäure empfiehlt Vf. p-Chlorbutyronitril auf Phtalimidkalium wirken zu lassen u. das entstehende γ-Cyanpropylphtalimid mit Schwefelsäure zu verseifen.

Physiologische Unters. des Anhydrides der Piperidinsäure, des Pyrrolidons zeigte, dafs es wie das Piperidon (Anhydrid der Homopiperidinsäure **88**. 1158) ein heftiges Rückenmarksgift ist. Die Säuren selbst sind bekanntlich nicht giftig. (B. **23**. 1767—73. 14/7. [9/6.] Berlin I. Univ.-Lab.) Wagner.

A. Ladenburg, *Über die Umwandlung des Tropidins in Tropin.* Veranlafst durch die Mitteilung von Einhorn (**90**. II. 106) teilt Vf. mit, dafs er durch Behandlung von Tropidin mit BrH eine Base von der Zus. des Tropins erhielt, ohne jedoch bisher feststellen zu können, ob Tropin oder ein isomeres Metatropin vorliegt. (B. **23**. 1780—81. 14/7. [21/6.] Breslau.) Wagner.

A. Ladenburg, *Über die Umwandlung von Tropidin in Tropin.* Vf. zweifelt nicht mehr an der Identität der vorstehend erwähnten Base mit Tropin. (B. **23**. 2225. 28/7. [16/7.].) Wagner.

Ernst Schmidt, *Notiz über Codeïnsalze.* 1. *Codeïnhydrochlorid.* Anderson hatte (A. **77**. 348) zuerst wasserfreies Salz, sowie das Salz $C_{18}H_{21}NO_3 + 2H_2O$ dargestellt, unter nicht näher präzisierten Bedingungen auch ein Gemisch beider Salze erhalten. Vf. untersuchte drei Handelsmarken des Codeïnhydrochlorides u. fand bei diesen die Zus. $C_{18}H_{21}NO_3 + 2H_2O$. Beim Trocknen bei 100° verloren die drei Marken 2,5%, resp. 5,4% u. 3,2% W., beim längeren Trocknen, durch 10—14 Tage hindurch, verloren alle drei Sorten 9,52—9,60% W., entsprechend $2H_2O$.

2. *Codeïnphosphat.* Zuerst ebenfalls von ANDERSON dargestellt (A. **77**. 352), der die Zus. $C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4 + 1^1/_2 H_2O$, ermittelte. Zwei vom Vf. untersuchte Handelspräparate lieferten 7,71, resp. 2,80% Krystallwasser u. nahmen beim Trocknen graugelbe Farbe an. G. KLEINE stellte reines Codeïnphosphat her u. untersuchte weitere drei Handelspräparate, A, B u. C. A enthielt 7.9% W. u. 21,5% P_2O_5, und stellte sich als ein Codeïnphosphat heraus, das noch mehr P_2O_5 enthielt, als einem sauren Phosphate der Formel $C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4$ entsprechen würde. B verlor bei 100° 2,27% W. und ergab, wasserfrei, 17,75% P_2O_5, entsprach somit der Zus. $2(C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4) + H_2O$. C endlich verlor, entsprechend A, 8,27% W. bei 100°, u. enthielt, getrocknet, 17,60% P_2O_5. Das Präparat hat daher die Zus. $C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4 + 2H_2O$. Die Handelspräparate weichen demnach in ihrer Zus. wesentlich voneinander ab. KLEINE versetzte zur Darst. des Phosphates offic. H_3PO_4 mit Codeïn bis zur schwach sauren Rk. u. fällte mit A. Das gefällte Salz hatte die Zus. $C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4 + 2H_2O$. Aus h. verd. A. umkrystallisiert, ergab das durch A. gefällte Präparat farblose Prismen der Zus. $2[C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4] + H_2O$. Beim Trocknen bei 110° zeigten die von KLEINE dargestellten Präparate eine kaum merkliche Graugelbfärbung, während die Handelspräparate, wohl infolge von Verunreinigungen, sämtlich eine solche wahrnehmen liefsen. (ApZ. 5. 366—67. Marburg. Pharm.-Chem. Inst.)

HEFELMANN.

Physiologische Chemie.

J. M. Van Bemmelen, *Zusammensetzung der Asche der Tabaksblätter in Beziehung zu ihrer guten oder schlechten Qualität, insbesondere zu ihrer Brennbarkeit.* Aus den bisherigen Unterss. anderer Forscher geht mit Sicherheit hervor, dafs die gute Brennbarkeit denjenigen Tabaksblättern zukommt, welche verhältnismäfsig reich sind an Kalisalzen, welche bei der Verbrennung Carbonat liefern, also an Kalisalzen der Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. Zu viel Salpeter ist schädlich, ebenso Chlorkalium, noch schädlicher sind Chlorcalcium u. Chlormagnesium, weil sie zu rasch schm. u. die noch nicht verbrannten organischen Teile einhüllen. Zu viel Sulfat ist sehr schädlich. Was die Kalksalze anlangt, so schadet nach SCHLÖSING ein Überschufs, nach NESSLER verglimmen dagegen die Kalksalze der organischen Säuren gut. Auch die Verhältnisse der organischen Bestandteile beeinflussen die Brennbarkeit, u. in dieser Beziehung ist der Gang des Trocknens u. der Fermentation von Bedeutung. Die Analyse der Aschen des gut brennenden Delitabaks aus Sumatra u. des Malangtabaks aus Java, u. des schlecht brennenden Rembangtabaks aus Java hat Zahlen ergeben, die für den günstigen Einfluſs eines hohen Gehaltes an K-Carbonat u. eines niedrigen Gehaltes an Cl u. SO_3 sprechen. Die bis jetzt untersuchten sämischen u. sehr gut brennbaren Blätter der besten u. feinsten Qualität, die also die gute Reife im Sinne der Tabakspflanzer erhalten u. eine gute Fermentation erlitten haben, enthalten an 12—15% mineralische Bestandteile (ohne SiO_2), wenig Chlorüre u. Sulfate, keine oder nur sehr wenig Natron u. so viel Kali, Kalk u. Magnesia an Pflanzensäuren gebunden, dafs in der Asche nicht allein das Verhältnis zwischen den Äq. Carbonaten u. Äq. Cl + SO_3 hoch ist (nicht unter 7), sondern auch das Verhältnis zwischen Äq. K u. (Cl + SO_3) nicht unter 2 beträgt. Auch giebt es noch gute Blätter, die reicher an SO_3 u. Cl sind, in deren Asche also die obigen Verhältniszahlen niedriger sind, jedoch eine hohe Alkalinität in der Asche besitzen, wie der Amersfoort- u. auch der Mexikotabak. Unter den schlecht brennenden Tabaken findet man entweder die Alkalinität gleich Null oder sehr gering, weil der Cl- oder SO_3-Gehalt, oder beide hoch dem Kaligehalte gegenüber sind, oder den Kaligehalt niedrig im Verhältnisse zum Cl + SO_3-Gehalt, wenn auch die Alka-

linität nicht unbedeutend ist, weil das Kali teilweise durch Natron ersetzt ist. Alkalinität u. Kaligehalt können ziemlich niedrig sein, ohne daſs die gute Brennbarkeit u. Qualität verloren gehen, wenn nur kein Natron das Kali ersetzt u. die Menge pflanzensauren Kalis nicht zu niedrig ist. (LVSt. **37**. 409—36.) SACHSSE.

A. Hilger u. Fritz van der Becke, *Zur Kenntnis der Veränderung der stickstoffhaltigen Substanzen in den Samen der Gerste während des Keimungsprozesses.* Folgende Gesamtübersicht giebt ein Bild über die Veränderungen des l. Stickstoffes in seinen Verbb. vom unverändertèn Gerstenkorn bis zum Darrmalz:

Auf Trockensubstanz berechnet	N für Eiweiſs %	N für Pepton %	N für Ammonsalze %	N für Amidosäuren %	N für Amide %
Rohgerste	0,060	0,0046	0,0169	0,0417	—
Geweichte Gerste . .	0,0354	0,0009	—	0,0294	—
Grünmalz	0,1671	0,0058	0,0290	0,1417	0,0505
Darrmalz	0,1194	0,0233	0,0057	0,2257	0,0029

Von der Rohgerste gingen 6,74% des gesamten N in Lsg., u. von den in ersterer befindlichen l. N-Verbb. wurden in der geweichten Gerste nur ca. die Hälfte wiedergefunden, die andere Hälfte ist durch den Weichprozeſs entzogen worden. Durch fünftägige Keimung wurde das l. Eiweiſs bedeutend vermehrt, ebenso der Gehalt an Amiden, Amidosäuren, NH_3; man kann sagen, daſs sich durch den fünftägigen Keimungsprozeſs die Löslichkeit der einzelnen N-Gruppen in der Gerste vervierfacht hat. Beim Darrmalz war der Prozentgehalt an l. N noch gestiegen (auf 24,4%), der Gesamt-N — durch Wegnahme der Keime — aber weniger geworden. Ebenso ist der N-Gehalt für l. Eiweiſs heruntergegangen, dafür der Pepton-N, sowie der N für die Amidosäuren bedeutend gestiegen. Die Keime des Grünmalzes enthielten 0,0667% l. N gegen 0,3957 des Kornes, hier frei von Pepton und Ammonsalzen; durch Beseitigung der Keime werden demnach dem Malze im vorliegenden Falle 0,0067% l. N entzogen. — Die angewandten Untersuchungsmethoden sind in der Abhandlung ausführlich beschrieben. (AH. **10**. 477—84. Erlangen. Lab. angew. Chem. u. Pharm. Institut.) PROSKAUER.

C. Timiriazeff, *Photographische Darstellung der Chlorophyllfunktion durch die lebende Pflanze.* Auf einem mit der vollständig entstärkten Pflanze in Verb. stehenden Blatte entwirft man in einer dunklen Kammer ein Spektrum, das mit Hilfe eines Heliostaten während der ganzen Zeit der Lichtaussetzung genau stationär erhalten werden muſs. Zwei auf das Blatt aufgeklebte Papierstreifen mit den FRAUENHOFER'schen Linien dienen zur Orientierung des Spektrums. Nach der Exposition wird das unsichtbare Bild durch Entfärbung mit sd. A. u. Behandlung mit Jod entwickelt. Man erblickt dann die scharf gezogene Linie I des Chlorophylls, Orange u. Gelb zeigen einen nach D abnehmenden Halbschatten, u. das Ganze steht im Einklange mit dem, was man nach dem Ausfalle gasometrischer Verss. über die Zers. der CO_2 in der Pflanze erwarten durfte. (Cr. **110**. 1346—47. [23/6.*].) SACHSSE.

J. Massart, *Anpassung der Organismen gegenüber der Konzentration der Salzlösungen.* Die Empfindlichkeit lebender Zellen gegen konz. Lsgg. ist bereits von PFEFFER studiert worden. Er beobachtete, daſs Spermatozoiden von Kryptogamen etc. konz. Salzlsgg. fliehen. Vf. wiederholte diese Verss. nach der Methode von PFEFFER mit der Abänderung, daſs er den Lsgg. noch eine genau bestimmte Menge eines Körpers zusetzte, welcher die Bakterien anzieht. Hierzu diente Kaliumcarbonat. Die Wirkung der Lsgg. auf die Bakterien muſste resultieren aus dem Zusammenwirken der durch das K-Carbonat ausgeübten Anziehung u. der von den anderen Stoffen ausgehenden Abstoſsung. Die stärkste Lsg., welche keine merkliche Ab-

stofslösung ausübte, war fast überall 0,004 Mol.-Gew.%. Würde man Lsgg. herstellen, welche gleiche absolute Gewichte der Salze enthalten, so würde man finden, dafs die von den gelösten Körpern ausgeübte Abstofslösung umgekehrt proportional ist dem Molekulargewichte, oder dafs sie proportional ist dem isotonischen Koeffizienten. Hiernach mufs man annehmen, dafs die Empfindlichkeit gegen die Konzentration durch die Veränderungen bewirkt wird, welche das Protoplasma durch die Entziehung von W. erleidet. Der Organismus merkt den Wasserverlust u. sucht das Bereich zu verlassen, wo er dieser Vernichtungsversuche ausgesetzt ist. Einige Salze, wie Cyankalium, Kaliumoxalat etc. machen eine Ausnahme von den obigen Regeln, indem sie vermöge ihrer besonderen chemischen Eigentümlichkeiten schon in ganz geringer Menge die Organismen abstofsen. Für diese Art der Abstofslösung gebraucht Vf. den Ausdruck *negative Chemotaxis*, für die auf der Konzentration beruhende Abstofslösung die Bezeichnung *negative Tonotaxis*. An Flagellaten hat Vf. Verss. nach derselben Methode ausgeführt, die wir hier als nur von rein biologischem Interesse übergehen. Endlich wurden Verss. mit der Bindehaut des menschlichen Auges angestellt. Dieselbe wird beständig von den Thränen benetzt, d. h. von einer wss. Fl., welche Salze u. Eiweifssubstanzen enthält. Da reines W. u. konz. Salzlsgg. die Bindehaut reizen, suchte Vf. diejenige Lsg. zu ermitteln, welche keinen Reiz ausübte u. die dann isotonisch mit den Thränen sein mufste. Die Empfindlichkeit des Auges folgt nach den Ergebnissen der Verss. dem Gesetze der isotonischen Koeffizienten. (Archives de Biologie **9**. 515; NRd. **5**. 315—17. 21/6.) SACHSSE.

Adam Praxmowski, *Die Wurzelknöllchen der Erbse.* 1. Die Ätiologie u. Entwickelungsgeschichte der Knöllchen (mit 2 lith. Tafeln). 2. Die Ursachen der Wurzelknöllchenbildung. 3. Die Bakterien der Wurzelknöllchen. 4. Die Entwickelungsgeschichte u. der anatomische Bau der Knöllchen. (LVSt. **37**. 161—238. — C. **89**. II. 852.) ARENDT.

Eduard Hotter, *Vorkommen von Bor im Pflanzenreiche und dessen physiologische Bedeutung.* Die Angaben über die Funde von Borsäure in den Pflanzenaschen haben sich so vermehrt, dafs angenommen werden mufs, dafs das Bor im Pflanzenkörper nicht vereinzelt, sondern in allgemeinerer Verbreitung vorkommt, u. dafs die auf einem borsäurearmen Erdreiche nur Spuren von Borsäure enthaltenden Pflanzen in Böden mit höherem Borsäuregehalte dieses Element in gröfseren Mengen aufnehmen werden. Zum Nachweise des Bors führt namentlich die von GOOCH (**87**. 1183) und von ROSENBLADT (**87**. 151) angegebene Methode zum Ziele. Zur Unters. gelangten eine gröfsere Anzahl von Obstfrüchten, Blätter u. Zweige von Obstbäumen und Teile anderer Pflanzen. Hiernach sind die Früchte der untersuchten Obstbäume verhältnismäfsig reich an Borsäure, daran schliefsen sich die Beerenfrüchte, welche indes fast in allen Fällen schon die Aufarbeitung gröfserer Aschenmengen beanspruchen, als erstere. Die übrigen untersuchten Materialien erwiesen sich arm an Borsäure.

Im Auftrage von NOBBE nahm nun Vf. die in Tharandt bereits früher eingeleiteten Verss. über die physiologische Wirkung der Borsäure in gröfserem Mafse wieder auf. Es sollte zunächst die untere Grenze der schädlichen Wirkung der Borsäure bei verschiedenen Pflanzengattungen festgestellt werden, wobei der Zusatz der Borsäure teils als freie Säure, teils in Form der Alkalisalze erfolgte. Eine Reihe von Verss. sollte dann über die Art der Einw. der freien u. gebundenen Säure entscheiden, sowie über eine möglicherweise hervortretende Verschiedenheit im Verhalten des K- u. Na-Salzes gegen die Versuchspflanzen Aufklärung geben. Ferner wurde die Verteilung der aufgenommenen Borsäure in betracht gezogen. Als Versuchspflanzen dienten Pisum und Zea.

Die Pisumkeimpflanzen wurden in die in Tharandt übliche Nährstofflösung ein-

gesetzt u. erhielten pro l. derselben 10, 50, 100 u. 1000 mg Borsäure. Es treten Krankheitserscheinungen ein, die sich namentlich an dem Auftreten gelblich weifser Flecken an den Blättern zeigten u. später bei den stärker mit Borsäure versetzten Pflanzen zum Absterben führten. Der Vergleich der Pflanzen dieser Versuchsreihe mit denen einer zweiten Reihe, welche mit durch Kali neutralisierter Borsäure infiziert waren, zeigte, dafs die Krankheit im letzteren Falle in schwächerem Grade auftritt. Es ergiebt sich dies sowohl aus dem späteren Erscheinen u. dem geringeren Umfange der eingetrockneten Blattgewebsstellen, als auch aus der geringeren Anzahl der angegriffenen Blätter. Ein dritter Vers. mit Borax bot in seinem ganzen Verlaufe die Krankheitserscheinungen des zweiten. Es war kein von der Kalireihe verschiedenes Symptom wahrzunehmen. Die qualitative Prüfung und die annähernd quantitativ bestimmte Menge der Borsäure in der Asche der gesunden und kranken Pflanzenteile zeigte in allen Fällen eine annähernd gleichmäfsige Ablagerung der aufgenommenen Borsäure durch die ganze Pflanze, eine schädliche Wirkung zeigte sich zuerst an den älteren Organen. Die Ergebnisse der Verss. mit Zea waren den beschriebenen ähnlich.

Die Aufnahme sehr kleiner Borsäuremengen verursacht keine Vegetationsstörungen. In bezug auf die Schädlichkeitsgrenze verhalten sich verschiedene Pflanzengattungen verschieden. Zea ist viel widerstandsfähiger als Pisum. (LVSt. **37**. 437—58.) SACHSSE.

Remy Saint-Loup, *Farbstoff in der Leber von Aplysia punctata.* Im alkoh. Extrakte der Leber findet sich ein grüner Farbstoff gelöst, welcher alle Rkk. des Chlorophylls besitzt. Dieses Chlorophyll, welches aus der Nahrung stammt (es fehlt beim Embryo), ist in runden oder birnenförmigen Zellen der Leber enthalten und scheint die Bedeutung eines Reservenährmateriales zu haben. (Cr. Soc. de Biologie. 1890. 116; CPh. **4**. 192. 5/7.) SACHSSE.

P. Carles, *Über die linksdrehenden Eigenschaften des Harnes.* Vf. hat Harne beobachtet, welche eine Drehung im Polarisationsapparate nicht ergaben, obwohl FEHLING'sche Lsg. u. das NYLANDER'sche Reagens die Ggw. von Zucker ergab. Dieser scheinbare Widerspruch findet seine Erklärung in dem Einflusse der Extraktivstoffe, der Farbe des Harnstoffes etc., welchen dieser Körper auf die Ebene des polarisierten Lichtes ausüben. Auch Peptone u. Chininsalze können Linksdrehung bewirken. Ein diabetischer Harn von D. 1,025, welcher in L. 33 g Harnstoff, 2,27 g gesamte Phosphorsäure, keine Peptone, dagegen viel Harnsäure u. harnsaure Salze enthielt, drehte die Ebene des polaris. Lichtes um —1,93° ab. Man soll mit der physikalischen Prüfung des Harnes auch stets die chem. verbinden. (L'Union pharm. 1890. Nr. 1; RPha. (ApZ. **1**. 183. 25/6. 90.) PROSKAUER.

C. Posner, *Notiz zur Chemie des Samens.* Vf. hatte früher nachgewiesen, dafs menschliches Sperma Propepton enthält (**88**. 861). Ein frei von Spermatozoen befundenes Ejaculat liefs bei einfachem Verdunsten Krystalle ausfallen. Das Azoosperma lieferte in der früher (l. c.) geschilderten Weise verarbeitet, genau die gleichen Rkk. auf Propepton, wie normaler Samen (Fällung mit HNO_3 in der Kälte, Aufhellung mit gelber Farbe in der Hitze, intensive Biuretrk. etc.). Vf. erweitert deshalb seine damaligen Angaben dahin, dafs der Gehalt an dem fraglichen Eiweifskörper vom Fehlen oder Vorhandensein der Samenfäden selber unabhängig ist. (Cm. **28**. 497—98. 5/7. Berlin.) PROSKAUER.

M. A. Olschanetzky, *Untersuchung über den Stoffwechsel während der Kefirkur.* Der Gebrauch des Kefirs wirkte auf die Beschaffenheit des Harnes u. auf den Stoffumsatz verändernd ein. Ein vorher ziemlich starker saurer Harn, welcher mit einem starken Sedimente versehen war, wurde durch den Kefirgenufs bei möglichst beschränkter anderer Nahrung neutral, das Sediment verschwand fast ganz. Von Einflufs

auf dieses Verhalten ist nicht der Milchsäure-, sondern Aschengehalt des Kefirs; die Asche reagiert alk. u. führt dem Organismus so viel Alkali zu, daſs die normal saure Beschaffenheit des Harnes dadurch neutral wird. Die ausgeschiedene Harnstoffmenge betrug im Durchschnitt vor der Kur 23,79 g, stieg allmählich auf 29,56 u. sank in den letzten vier Tagen der Kur auf 24,08 g u. nach der Kur auf 22,72 g. Auf 10 kg des Körpergewichtes wurden in 24 Stdn. anfangs 1,15 g, zuletzt 0,959 g Harnstoff abgeschieden. Die Schwefelsäure betrug an den sieben Kurtagen 2,109, 1,477, 3,292, 2,533, 1,748, 1,1909 u. 1,833 g. Das Verhältnis der Harnsäure zum Harnstoffe war vor der Kur 1 : 45,59, während der Kur 1 : 60,15, 1 : 95,53, 1 : 64,46, 1 : 58,60, nach der Kur 1 : 29,63. (DMW. **16**. 589—82. 5/7. Zürich. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Ferd. Klug, *Verdauungsprodukte des Leims*. Durch Reinigen feiner französischer Gelatine bereiteter Leim wird aus seinen Lsgg. von Pikrinsäure, Chromsäure, Gerbsäure, Platinchlorid, Quecksilberchlorid u. -Jodid, Jodkalium u. Salzsäure gefällt. Der Nd. l. sich in der Hitze u. fällt bei Abkühlung wieder aus. A., Phosphorwolframsäure u. Salzsäure, basisches Bleiacetat, Ammonsulfat geben auch Ndd., doch werden diese in der Hitze nicht gelöst. Mit Natronlauge u. Kupfersulfat entsteht blauviolette Lsg. Essigsäure u. Ferrocyankalium geben keine Fällung. MILLON'sches Reagens giebt flockigen Nd., der sich in der Hitze l.; die gekochte Fl. färbt sich rot, Salpetersäure u. Natronlauge färben den Leim in der Hitze schwach gelb. Kupfersulfat färbt Leimlösungen blau. Leim kann also vom Eiweiſs dadurch unterschieden werden, daſs der Nd., welchen man mit Pikrinsäure erhält, in der Wärme verschwindet, u. daſs die fragliche Fl. die Biuretreaktion giebt, während mit Salpetersäure weder Fällung, noch Gelbfärbung erfolgt. Doch geben konz. Kochsalzlösung Ammonsulfatlösung u. gallensaure Salze mit Pikrinsäure in der Hitze auch l. Ndd. Die Analyse ergab im Mittel 42,75% C, 7,00% H, 15,61% N u. 34,64% O u. S. Asche enthielt der Leim 0,88%, zum gröſsten Teile als Calciumphosphat.

Dieser Leim wird in künstlichem Magensafte unter Zurücklassung eines flockigen Restes (5,69%), den Vf. *Apoglutin* nennt, verdaut. Derselbe ist nur in Schwefelsäure vollkommen l., in den übrigen Mineralsäuren, u. der Essigsäure, sowie auch in Alkalien tritt nur teilweise Lsg. auf. Mit Salpetersäure gekocht, erfolgt Gelbfärbung. Natronlauge u. Cu-Sulfat geben violette Farbe, mit MILLON'scher Fl. gekocht, erfolgt Rotfärbung, Pankreas verdaut das Apoglutin nicht. Die Analyse ergab 48,39% C, 75% H, 14,02% N, 30,09% O u. S. Asche 5,2%. Das in der Lsg. gebliebene Spaltungsprodukt des Leims bildet eine Zwischenstufe zwischen Leim u. Leimpepton u. wird vom Vf. *Glutose* genannt. Dieselbe wird durch Ammonsulfat u. durch A. gefällt. Aus der Lsg. dieses Nd. kann man einen Teil der Glutose durch Sättigen mit Kochsalz fällen, der andere Teil wird aus dem Filtrate durch Essigsäure u. konz. Kochsalzlösung ausgeschieden. Man kann also eine Proto- u. Deuteroglutose unterscheiden. Die durch 95%ig. A. gefällte Glutose scheidet sich als klebrige, weiche M. aus. Fällbar ist die Glutose noch durch Pikrinsäure, Chromsäure, Tannin, Phosphorwolframsäure u. HCl, Jodquecksilber, Jodkalium u. Salzsäure, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, alle diese Ndd., mit Ausnahme des Phosphorwolframsäureniederschlages, l. sich in der Hitze u. fallen beim Erkalten wieder aus. Mit Salpetersäure gekocht, erfolgt weder Fällung noch Gelbfärbung, giebt man Natronlauge hinzu, so erfolgt Gelbfärbung. Natronlauge u. verd. Cu-Sulfatlösung geben violettrote Färbung. Cu-Sulfat für sich färbt blau. Die Analyse ergab 40,06% C, 7,02% H, 15,86% N, 37,06% O u. S. Asche 2,14%.

In künstlichem Magensafte wird Leim u. Glutose unter abermaligem Abspalten von Apoglutin zu *Glutinopepton*, welches aus seinen Lsgg. durch A. nur schwer, leichter durch A. u. Ä. gefällt wird. Auf dem Wasserbade u. im Exsikkator getrocknet, bildet das Glutinopepton eine gelbe, bröckliche, in W. sll. M., wodurch sich dasselbe von der nur wl. hornartig festen Glutose wesentlich unterscheidet. In Lsgg.

von Glutinopepton erzeugt Pikrinsäure Fällungen nur in konz. Lsg., dieselben verschwinden durch Überschufs des Reagens u. in der Hitze. Chromsäure und $PtCl_4$ fällen nicht, Natronlauge u. stark verd. Cu-Sulfatlösung geben rosenrote Färbung, Cu-Sulfatlösung allein Grünfärbung, MILLON'sches Reagens giebt Trübung, die sich im Überschusse des Reagens l., beim Kochen tritt Rotfärbung ein. Sättigung mit Kochsalz fällt alles Glutinopepton, ebenso Sättigung mit Ammonsulfat. (CPh. **4**. 189—91. 5/7. [25/6.] Klausenburg.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Hörnes, *Diabas von Lebring bei Wilden und von Kaindorf bei Leibnitz.* Der erste ist ein gewöhnlicher, der letztere ein schöner Kugeldiabas. Beide sind in der Geologie STUR's von Steiermark nicht erwähnt. (VWi. 1889. 339—40.) SAUER.

A. Cathrein, *Über den sogenannten Augitporphyr von Ehrwald.* Dieses Wettersteiner, im oberen Jurakalk emporgedrungene nacheinander als Augitporphyr, Ehrwaldit u. Teschenit bezeichnete Eruptivgestein enthält nach dem Vf. an makroskopischen Einsprenglingen: 1—2 cm grofse säulige Augite, nach früherer Analyse von HAUER von der Zus.: SiO_2 = 47,27; Fe_2O_3 + Al_2O_3 = 24,10; CaO = 15,67; MgO = 10,73; H_2O = 2; D = 3,26; ferner bis 1 cm grofse, wahrscheinlich aus Bronzit oder Hypersthen hervorgegangene Bastite, endlich Biotit in zahlreichen kleinen Schüppchen. Die z. Tl. gänzlich dichte, z. Tl. feinkörnige Grundmasse läfst bei mikroskopischer Unters. keinen Feldspat entdecken, dagegen ziemlich reichlichen Enstatit, Biotit, braune Hornblende, Augit, Apatit, Magnetit. Augit ist bei weitem vorherrschend u. besitzt schwachen Pleochroismus grauviolett bis gelblichrot. Zwischen den angeführten krystallinen Elementen der Grundmasse liegt noch untergeordnet ein trübes graues dichtes Zement; an sekundären Mineralien sind vorhanden: Calcit, Natrolith u. Analcim. Ein diesem ganz ähnliches Gestein wurde gleichfalls von PICHLER zuerst bei der Engalm aus der Achenseegruppe aufgefunden u. unterscheidet sich nur durch geringeren Gehalt an Hornblende. Das Gestein würde am ehesten der Familie der Basalte u. zwar der Varietät der Augitite zuzurechnen sein. (Dafs es ursprünglich nicht ganz frei von feldspatoïden Bestandteilen, etwa Nephelin, gewesen sein kann, beweist die Anwesenheit von Analcim und Natrolith unter den sekundären Bestandteilen.) (VWi. 1890. 1—9. [7/1.].) SAUER.

J. W. Mallet, *Ein zweiter Fall des Vorkommens von Silber in vulkanischer Asche von der Eruption des Tunguragua (Ecuador) am 11. Januar 1886.* Bereits früher hatte Vf. in vulkanischer Asche vom Cotopaxi Silber nachgewiesen (**87**. 199). Der Vulkan Tunguragua, 16500′ engl. hoch u. 50—60 miles südöstlich vom Cotopaxi gelegen, hatte 1777 seine letzte Eruption u. glatt als erloschen. Die von dem neuesten Ausbruche herrührende bräunlich graue Asche ist trachyt-andesitisch, besteht lediglich aus eckig-splitterigen Fragmenten, hat eine D^{25}. 2,593 u. die nachfolgende Zus.:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O
61,49	0,18	16,05	2,84	2,41	Spur	1,04	3,39	6,85	2,14	Spur

Ag Cl SO_4	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Org. Subst.	H_2O
Spur	2,83	0,31	Spur	0,27.

Das Magnesium- und Calciumcarbonat befindet sich der Asche höchst fein und gleichmäfsig beigemengt u. stammt wahrscheinlich von den Kraterwänden. Da mit dem Vorkommen von Kohlenkalken in Bolivianischen u. Peruanischen Anden vielfach dasjenige von Silber verknüpft ist, so wäre es nicht unwahrscheinlich, dafs das Silber in vorliegende Asche mit dem Kalk hineingelangte. Das Verhältnis des Ag zur Asche ist = 1 : 107200. Das ist wenig pro Tonne, doch in anbetracht der un-

geheuren Mengen ausgeworfener Asche sicherlich eine recht bedeutende Menge, die zu Tage gefördert u. zerstreut wurde. (RSP. **47**. 277—81. [6/3.*].) SAUER.

B. Kosmann, *Die Nickelerze von Frankenstein in Schlesien.* Im Bereiche des Gabbrogebirges u. des dasselbe umgebenden Mantels von Serpentingesteinen, welche im südlichen Teile des Gebirgszuges der Hohen Eule u. dessen Vorbergen auftreten, ist das Vorkommen nickelhaltiger Mineralien eine längst bekannte Thatsache. Chrom- u. Nickelerze, Magnesit, Chrysopras u. Halbopale sind Mineralvorkommnisse, welche sich hauptsächlich auf die Serpentinzone beschränken u. jedenfalls den die Bildung u. Umbildung des Serpentins begleitenden Prozessen ihre Entstehung, bez. Anreicherung verdanken. Gänge von grüngefärbten glimmerigen oder erdig-kaolinigem Mineral waren auch früher schon beobachtet u. sogar vorübergehend technisch als Grünerde ausgebeutet worden. Derartige u. ähnliche Gangbildungen als abbauwürdige Träger von Nickelerzen in diesem Gebiete in gröfstem Umfange nachgewiesen zu haben, ist das grofse Verdienst des Bergingen. REITSCH. Die zur Zeit bestehenden Aufschlüsse liegen in zwei räumlich getrennten Bezirken, welche nördlich wie südlich der Stadt Frankenstein ein nicht unbedeutendes Verbreitungsgebiet vermuten lassen. Im nördlichen Bezirke finden wir die aus der Zers. des Serpentin stammenden Magnesiaverbindung, einschliefslich der Nickel führenden nur als Silikate, im südlichen Gebiete dagegen reichlichst Magnesit entwickelt, der eine Art Deckzone über den Nickelsilikatgängen bildet. Im nördlichen Gebiete steht nahe der Oberfläche im Bereiche des tief zersetzten Serpentins das sogen. rote Gebirge an, ein sehr zähes, rotgefärbtes u. verkieseltes Zersetzungsprodukt desselben, das unter Tage dann in einen bolusartigen Letten übergeht.

In diesem treten die Nickelerzlager als Ausfüllung von Gangklüften auf. Die Nickelerzgänge scheinen, soweit die Schürfungen erkennen lassen, nach der Tiefe an Mächtigkeit zuzunehmen; so wurde ein am Gumberge oben 0,5 m breiter Gang auf 35 m Länge erschürft u. schon bei 5 m Tiefe auf 1,5 m sich verbreiternd gefunden. Die Substanz der Erzmittel zeigt feinschuppig körniges Gefüge, talkartig anzufühlen. Der Gehalt an Ni beträgt 2,2—4,6%, steigt zuweilen auf 7%, ja am Kosemitzer Mühlberge wurde sogar ein Gehalt von 13% konstatiert. In dem südlich von Frankenstein gelegenen Gebiete wurde der Nachweis des Vorhandenseins der Erze ebenfalls an vier weit voneinander gelegenen Aufschlüssen geführt. Hier reicht der Magnesit bis zu wechselnder Teufe bis zu 80 m hinab, kann aber auch fehlen, dann folgt das rote Gebirge mit seiner Verkieselungszone u. unter diesem die Nickelerz führenden Gänge. Diese sind bisher im Bereiche der ganzen Erhebung des Buchberges nachgewiesen. Dafs es sich hier nicht um ein nesterweifses Auftreten von Nickelerzen, sondern um weit fortstreichende Gangbildungen handelt, darf wohl keinem Zweifel unterliegen; im ungünstigsten Falle erreichen die Gänge eine streichende Länge von 2000 m, im günstigsten 10000 m u. darüber. Es wäre zu wünschen, dafs die Ausbeutung dieser sicherlich recht ergiebigen Nickelerzlagerstätten mit Energie betrieben würde, da deren Lage in einem von Bahnen u. Strafsen durchzogenen Gebiete, in nächster Nähe der Bezugsquellen für Koks (Gottesberg, Waldenburg), für feuerfesten Thon (Neurode u. Münsterberg) u. inmitten einer arbeitsamen u. genügsamen Bevölkerung schon von vornherein eine gedeihliche Entwickelung des Unternehmens begünstigen. (BHZ. **49**. 111—13. [28/3.].) SAUER.

H. Baumhauer, *Über die Abhängigkeit der Ätzfiguren des Apatits von der Natur und Konzentration des Ätzmittels.* Um möglichst sichere u. vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden die zur Unters. dienenden Krystalle vorher erst genau gemessen u. von J. KÖNIG analysiert. Dabei stellte es sich heraus, dafs die Krystalle 1. vom St. Gotthard, Floitenthal, Schwarzenstein; 2. die von der Knappenwand; 3. die vom Rotenkopf u. Ala auf drei verschiedene Axenverhältnisse zurückzuführen sind, welche betragen in 1. a : c = 1 : 0,73400; in 2. 1:0,73333; in 3. 1:0,73131. Der Chlorgehalt

ergab für Schwarzenstein kaum wägbare Spuren; Knappenwand = 0,028%; Rotenkopf = 0,085%. Mit wachsendem Chlorgehalte nimmt der Winkel 0P : P ab, von 40°17′, zu 40°15′ bis 40°10′. Hatte der Vf. bei einer früheren Unters. über denselben Gegenstand (**88.** 50) HCl u. HNO_3 in verschiedener Konzentration angewandt, so bediente er sich diesmal der H_2SO_4. Hierbei treten auf der Basis des Apatites im allgemeinen dunkle u. lichte, einer sechsseitigen Pyramide entsprechende Vertiefungen auf. Die dunklen zeigen am bestimmtesten die charakteristischen Wirkungen der Schwefelsäure. Hinsichtlich der Krystalle der ersten u. zweiten Gruppe ergab sich bei Anwendung von Säure verschiedener Konzentration (von 100—$^1/_{10}$%), dafs eine Drehung der Ätzfiguren stattfindet von einer positiven Tritopyramide, durch eine Protopyramide zu einer negativen Tritopyramide. Bei etwa 10% findet eine Rückwärtsdrehung statt, indem die Eindrücke wieder mehr einer Protopyramide sich nähern. Die Ätzfiguren werden um so unklarer u. unvollkommener, wenn sie sich der Protopyramide nähern. Nach den früheren Unterss. fand dagegen bei Anwendung von HCl mit abnehmender Konzentration eine Drehung von einer negativen Tritopyramide zu einer Protopyramide, bei Anwendung von HNO_3 von einer negativen Tritopyramide zu einer Deuteropyramide statt. Krystalle der Gruppe 3 liefern zuerst Protopyramiden, die dann bei abnehmender Konzentration des Ätzmittels (der H_2SO_4) in negative Tritopyramiden übergehen. (MBerl. **90.** 283—301. [8/5.*].) SAUER.

Bourgeat, *Beobachtungen über die Struktur einiger Eisenerzablagerungen der Sekundärperiode.* In zahlreichen oolithischen Eisenerzen oder eisenschüssigen Sedimenten hauptsächlich der Juraformation gelang es dem Vf. nach geeigneter Präparation (Polieren u. Anätzen) organische Struktur erkennbar zu machen, die vorwiegend auf Bryozoën u. sehr kleine Polyparien hinweist; zur Unters. gelangten ein roter Oolith des Bajocien von Fongy (Siellières, Jura) u. Ougney, ein Oolith des oberen Jura von St. Quentin (Isère), Eisenoolith des Kelloway von Prénovel u. Près (Jura), ein neokomer Limonit von Metabief (Nozeroy), sowie zahlreiche Vorkommnisse des oberen Lias oder des unteren Bajocien von Lothringen. Im geringen Mafse beteiligen sich Spongienreste. (Cr. **110.** 1085—86. [27/5.*].) SAUER.

Bleicher, *Über die Natur der Phosphate des Massives von Dekma.* Dieselben gehören zur eocänen, Nummuliten führenden Gesteinsreihe. Die untersuchten Proben liefsen sich nach ihrem äufseren Habitus bezeichnen, als: körnig-krystalliner, gelblichweifser Kalkstein ohne grüne Körnchen mit reichlichen Phosphatknöllchen; als sandiger, gelber Kalkstein mit Phosphatknöllchen u. seltenen grünen Körnchen; als löcheriger Kalkstein mit Geoden von Calcit, Phosphatknöllchen u. grünen Körnchen eisenkieseliges Gestein, grünlichbraun, mit zahlreichen Fischzähnen; schwarzbraunes, sandiges, blätteriges Gestein mit Phosphatknollen u. Knochenfragmenten. Zuweilen enthalten die Knollen im Inneren Quarzkrystalle u. Chalcedonüberzüge; in anderen Fällen vermag man an ihnen noch Knochenstruktur zu erkennen, so dafs es nach alledem nicht zweifelhaft sein kann, dafs die Phosphatbildungen des Dekmamassives von Tunis sämtlich organischen Ursprunges sind. (Cr. **110.** 1226—28. [9/6.*].) SAUER.

A. Lacroix, *Über Hypersthenandesite von Guadeloupe.* Diese von ST.-CLAIRE DEVILLE vor langem gesammelten Gesteine lassen sich in Hinblick auf die mikrolithisch ausgeschiedenen Feldspäte, je nachdem diese sich dem Andesin oder Labrador nähern, in Andesite u. Labradorite einteilen. Die Ausscheidungen ersterer Generation sind: Apatit, Magnetit, Hypersthen, Augit, Labrador, wozu in der zweiten Gruppe noch Anorthit u. Olivin kommen. Die deutlich pleochroitischen Hypersthene (hellgrün, bräunlichrot) bergen eine Unzahl von Einschlüssen: farbloses Glas, Magnetit, Apatit, Labrador. Der monokline Augit hat die gleich grüne Farbe wie der Hypersthen u. ist mit diesem häufig verwachsen, der erstere mit $\infty P\infty$ (010), letzterer mit $\infty P\bar{\infty}$. Bald stofsen zwei gesonderte Krystalle aneinander, bald ist der Hypersthen von einer

mehr oder minder breiten Augitzone umgeben. Manche Abänderungen dieser Gesteine gleichen in auffälligster Weise dem Typus Santorin. (Cr. **110**. 1347—50.) SAUER.

A. de Gramont, *Künstliche Darstellung von Boracit.* Vf. erhitzte in geschlossenen Röhren drei Tage lang 1 Tl. borsaures Natron mit 2 Tln. Chlormagnesium u. einer kleinen Wassermenge (ungefähr 5 ccm) auf 275—280°. Das gesuchte Mineral wird von dem amorphen Magnesiumborat, welches gleichzeitig entsteht, durch Abschlämmen befreit. Der künstliche Boracit bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, dessen Eigenschaften in bezug auf Krystallform, optisches Verhalten, Dichte u. Zus. mit denen des natürlichen Boracits übereinstimmen. (Cr. **111**. 43—44. [7/7.*].) SACHSSE.

H. Röttger, *Beiträge zur Hydrologie von Unterfranken.* Vf. bespricht die Frage der Brauchbarkeit u. Anwendung von Grenzzahlen für die Beurteilung von Nutz- u. Trinkwasser. Um ein richtiges Urteil fällen zu können darüber, ob ein W. verunreinigt ist oder nicht, ist es unbedingt nötig, die Zus. des nicht verunreinigten W. derselben Bezugsquelle, Formation u. Örtlichkeit genau zu kennen. Die bei der Unters. des nicht verunreinigten W. erhaltenen Zahlen sind unsere Grenzzahlen, bezw. Vergleichszahlen. In diesem Sinne hat Vf. unter Angabe der Bodenformation verschiedene Wässer Unterfrankens analysiert u. die Analysen in einer Tabelle zusammengestellt. Die bakteriologische Unters. unterblieb, weil eine richtige Probeentnahme nicht zu bewerkstelligen war, u. Vf. den Wert dieser Unters. stark anzweifelt. (AH. **10**. 500—509. Würzburg. Kgl. Unters.-Anst.) PROSKAUER.

A. Pallausch, *Die Graphitbergbaue im südlichen Böhmen.* Die Graphitlager befinden sich zwischen Eggetschlag u. Prisnitz im Krumauer Bezirke innerhalb eines 23 km langen u. 16 km breiten Gebietsstückes, dem Gneis regelrecht im Streichen eingelagert, der häufig als Hornblendegneis ausgebildet ist u. in der Nähe der Graphitlager Kalk führt. In der Nähe des Graphites ist der Gneis, besonders des Hangenden, meist stark verändert, zum Teil in eine kiesreiche, mit Eisenoxyden imprägnierte Lettenschicht umgewandelt (Eisenhut). Da, wo der Eisenhut mächtig, ist der angrenzende Graphit edel u. kohlenstoffreich; wo der Eisenhut fehlt, aber stark durch Kaolin verunreinigt. Auch innerhalb der Graphitlager, die bis 20 m mächtig werden können, stellen sich Knauern von zersetztem Gneis u. Kalk ein, erfüllt mit Eisenoxyd u. Pyrit. (Berg- u. Hüttenm. Jahrb. **37**. 95—112; VWi 1889. 335. [10/12.].) SAUER.

M. Vacek, *Über die krystalline Umrandung des Grazer Beckens.* Dieselbe besteht vorwiegend aus Gneisen, Granatglimmerschiefern, dazu im Birkfelder u. Vorauer Bezirke aus Quarzphylliten, untergeordnet isolierten Massen der Quarzitgruppe. Die untersten Glieder der Gneisgruppe bestehen fast ausschliefslich aus Hornblendegneisen, darauf folgen körnige u. Augengneise. Im Südwesten u. Süden des Grazer Beckens nehmen Gesteine der Glimmerschiefergruppe die gröfsten Flächen ein; am NW-Rande des Grazer Beckens treten sie nur in einem schmalen Streifen zu Tage, welcher Streifen nach NO sich mehr verschmälert u. endlich in der Nähe des Mürchdurchbruches gänzlich aufhört. Die Gesteine dieser zweiten Gruppe sind vielfach gneisähnlich, doch nur untergeordnet, u. zwar mehr als Pegmatitlager im Glimmerschiefer des tieferen Horizontes ausgebildet. Diese Pegmatitmassen gehen aber auch allmählich in feinkörnige echte Gneise über, sie führen häufig Turmalin, seltener Rutil, u. erscheinen in der Regel in Begleitung weit fortstreichender Züge von krystallinem Kalksteine. Letzterer ist zum Teil marmorartig u. bis 60 m mächtig. Tektonisch sind die Komplexe der Granatglimmerschieferstufe zu einem dem Grazer Becken konformen Baue angeordnet; sie liegen diskordant auf dem Gneis. Auf die Glimmerschiefer folgen die Quarzphyllite, als deren unterstes Glied augengneisartige Gesteine auftreten, die aber bei eingehender Unters. sich als mehr oder weniger veränderte u. gequetschte Konglomerate herausgestellt haben. (VWi 1890. 9—20. [7/1.].) SAUER.

L. Duparc u. J. Radian, *Die Zusammensetzung einiger Dachschiefer von Valais und Savoyen.* Die dem Carbon angehörigen Schiefer stammen von vier Lokalitäten des Valais, von Outre-Rhône, Salvan, Sembrancher, Isérable, besitzen eine Härte zwischen 2,5—3, selbst 4,5; D. 2,7—2,9 u. starke Spaltbarkeit. Mikroskopisch unterscheiden sie sich nicht von den Dachschiefern anderer Lokalitäten, sie sind vielleicht etwas reicher an klastischen Bestandteilen, u. zuweilen durch graphitischen Kohlenstoff ziemlich dunkel gefärbt, besonders das Gestein von Servoz (Savoyen):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	FeS_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	C
1.	58,90	21,54	3,62	4,58	0,47	0,96	0,94	3,05	1,49	0,22	1,25
2.	60,90	18,70	4,70	3,55	0,63	0,88	2,01	3,97	1,63	0,15	3,18
3.	50,17	24,34	1,69	6,49	0,78	1,97	1,24	5,32	0,64	0,90	5,15
4.	61,62	22,21	1,97	2,48	0,20	0,74	0,87	5,04	1,50	0,17	0,69
5.	60,72	22,14	—	5,62	0,47	0,68	0,97	4,74	2,44	0,14	0,98
6.	64,20	20,67	—	4,13	—	0,63	0,52	5,53	0,84	0,20	0,45
7.	69,08	16,95	1,12	5,07	—	0,61	0,49	3,70	1,56	—	0,20

Glühverlust zu 1 = 3,33; 2 = 1,18; 3 = 1,25; 4 = 2,91; 5 = 2,26; 6 = 2,11; 7 = 2,15; die zugehörige D. 2,772; 2,807; 2,754; 2,752; 2,799; 2,902; 2,819.

1. Schiefer vom Sembrancher, schwärzlich, äußerst feinkörnig. 2. Schiefer von Iserable, schwarz, schwach seideglänzend. 3. Schiefer von Servoz, schwarz, dünn schieferig, gefältelt. 4. Sch. von Outre-Rhône, grau, mit zarten Muskovithäuten überzogen. 5. Sch. von Salvan, 1. Typus schwärzlichgrau, dicht. 6. Sch. von Salvan, 2. Typus kompakt, körnig, wenig schieferig; auf der Schichtfläche Glimmerblättchen. 7. Von ebenda; noch grobkörniger u. ziemlich licht. (AGen. [3.] **23**. 166—77.) SAUER.

St. Meunier, *Chemische Untersuchung der Mineralwässer von Malaisie. — Recentes Zinnerz.* Eine Probe der heißen Quelle von Azer-Eanas, welche mit einer Temperatur von 50° austritt, ergab Abwesenheit von Gas u. Mineralsalzen, dagegen eine beträchtliche Menge organischer Substanz, welche dem W. einen widerlichen Geruch verleiht. Die Therme von Azer-Panas ist geruchlos u. entwickelt beim Erwärmen reichlich Gasblasen (auf 1000 ccm : 10 ccm), die reiner N zu sein scheinen; es enthält Spuren von Kalk, keine Sulfate u. auf dem Liter etwa 1,4 g NaCl.

Um letztere Quelle haben sich sinterartige Absätze einer graulichweißen, warzigen, erdigen Substanz gebildet, welche hier u. da kleine schwarze Pünktchen aufweist. Die Analyse ergab, daß die Sinterbildung eine opalartige Masse ist, die Pünktchen aber jedenfalls dem SnO_2 angehören. Es ist das erste Mal, daß das für die ältesten Gangbildungen so charakteristische Zinnerz nunmehr auch in den Quellabsätzen der Ggw. nachgewiesen wurde:

SiO_2	H_2O	SnO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
91,8	7,5	0,5	0,2	Spur

(Cr. **110**. 1083—85. [27/5.*].) SAUER.

W. Will und J. Pinnow, *Chemische Untersuchung eines Meteoriten von Carcote (Chile).* Nachdem von SANDBERGER die petrographische Beschreibung dieses Meteoriten u. die Resultate der von vorstehenden Vff. ausgeführten chemischen Unters. mitgeteilt worden waren (**90**. I. 700), berichten dieselben des näheren über den Gang der chemischen Unters. u. die angewandten Methoden. Der Meteorit besteht aus Diopsid, Olivin, Chromeisen, Schwefeleisen, Nickeleisen u. Kohlenstoff von der Härte des Diamants. Um diese Bestandteile voneinander zu trennen u. quantitativ zu bestimmen wurde in folgender Weise verfahren. Da der Meteorit auch Verwitterungsprodukte enthält, wurde zunächst mit kochendem W. ausgelaugt, dessen Abdampfungsrückstand, 0,476%, aus 0,16 CaO, 0,04 MgO, 0,13 SO_3, 0,14 KCl etc. bestand. Zur Bestimmung des metallischen Anteiles wurde nach FRIEDHEIM's Vorgange mit dem Doppelsalze von Quecksilberchloridammoniak extrahiert. Es wurden 12 g des Salzes

pro Liter frisch ausgekochten W. genommen; 5 g des Pulvers wurden 7—8 mal mit etwa je 180 ccm 3—4 Stunden in einem mit einem GEISSLER'schen Hahne verschlossenen Bunsen'schen Filtrierkolben nach Auspumpen der Luft digeriert. Aus den Filtraten wurde Hg mit H_2S gefällt, die Niederschläge getrocknet, geglüht u. der Rückstand in Königswasser gelöst; nach Verjagung von HNO_3, Cu u. Sn durch H_2S gefällt. Das eisenhaltige Filtrat wurde zur Haupteisenmenge gegeben, die freie Säure verjagt, mit Ammon u. Ammoncarbonat neutralisiert u. mit Ammonacetat gefällt. Die Fällung drei- bis viermal wiederholt. Ni u. Co im Filtrate (Verjagen der Ammonsalze, Auflösen in Königswasser, Verjagen der freien Säure) mit H_2S in stark essigs. Lsg. in einer Druckflasche gefällt.

Nach Wiederlösen wurden die Metalle heifs durch Kali unter Bromzusatz gefällt u. als Metalle bestimmt. Im Filtrate wurde das Mn als Mangansuperoxydhydrat gefällt u. als Mn_3O_4 bestimmt. In einer zweiten Analyse wurden in einer Lsg. von 12 g des Quecksilbersalzes in 200 g W. 5 g Substanz zwei Tage unter Umschütteln digeriert u. die Digestion noch zweimal mit 2 g Salz in 150 ccm W. während je eines Tages wiederholt, also das Verfahren abgekürzt, um einer befürchteten Oxydation des Nickeleisens vorzubeugen. Doch war in beiden Fällen das Resultat nahe übereinstimmend, man erhielt bei 1. Fe = 7,14, bei 2. Fe = 7,28%.

Um die beiden Silikate voneinander zu trennen, wurde das rückständige Pulver mit verd. HCl (1 HCl von 1,24 D. u. 1 W.) 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade unter zweimaliger Wiederholung erhitzt, die SiO_2 abgeschieden u. dem unangriffenen Silikate durch mehrmaliges Kochen mit konz. Sodalsg. mit etwas überschüssigem NaOH entzogen. Das Restsilikat enthielt Chromit beigemengt, der durch Natriumkaliumcarbonat vollständig aufgeschlossen u. auch bei Behandlung mit HF u. H_2SO_4 stark angegriffen wurde. Chrom wurde in erstem Aufschlusse durch essigs. Natron u. Brom von Fe u. Al getrennt; zweimalige Fällung genügte. Das in Lsg. gegangene Fe u. Al wurde durch Ammon gefällt. In dem mit HF behandelten Anteile wurden nur die Alkalien u. der nicht angegriffene Chromit bestimmt. Zur Bestimmung des Schwefels wurden 3 g einmal mit Königswasser u. zweimal mit rauchender HNO_3 behandelt u. die H_2SO_4, nachdem Fe u. P_2O_5 durch Ammon entfernt, als Bariumsalz gewogen.

Was die Trennung von Augit u. Olivin mittels HCl betrifft, so ist noch wichtig zu erwähnen, dafs ein unregelmäfsiges Eingreifen des HCl konstatiert wurde, indem bei zwei Analysen verschiedene Mengen von Mg u. Fe in dem Restsilikate gefunden wurden, der Augit durch HCl also nicht proportional angegriffen wird. (B. 23. 345—53.) SAUER.

Analytische Chemie.

Berthelot, André u. Matignon, *Oxydation des Schwefels in organischen Verbindungen.* Vf. schlägt vor, die schwefelhaltige Verb. in auf 25 Atom. komprimiertem Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe bei Ggw. von 10 ccm W. zu verbrennen. Die Verbrennung erfolgt augenblicklich u. giebt nur Schwefelsäure, wenn die organische Verb. reich genug an Wasserstoff ist, anderenfalls setzt man der zu verbrennenden Substanz das gleiche Gewicht Campher zu. Die Brauchbarkeit der Methode (für die, welchen zu diesem Zwecke eine kalorimetrische Bombe zur Verfügung steht) weist Vf. durch Mitteilung seiner Resultate mit verschiedenen Eiweifskörpern, Thiophen, Taurin u. Schwefelkohlenstoff nach. (Cr. **111.** 6—9. [7/7.*].) SACHSSE.

Max Gröger, *Kaliumjodat als Urmafs für die Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie.* KJO_3 ist leicht völlig rein darzustellen u. auf seine Reinheit zu prüfen, krystallisiert W.-frei u. ist luftbeständig, weshalb Vf. dieses Salz als Urmafs für

titrierte Lsgg. vorschlägt. Zur Darst. trägt man sublimiertes J in mäfsig starke, möglichst CO_2-freie h. Kalilauge so lange ein, als es sich noch farblos löst, dampft die Lsg. zur Trockene, extrahiert mit A. u. krystallisiert das Ungel. wiederholt aus sd. W. um, bis die Lsg. auf Lackmuspapier nicht mehr einwirkt u. sich auf Zusatz verd. H_2SO_4 u. etwas Stärkelsg. auch bei längerem Stehen nicht mehr bläut. Man trocknet das Salz u. bewahrt es gut auf. — Das alkoh. Extrakt kann zur Darst. von KJ verwendet werden. — Die Lsg. mufs gegen Lackmus völlig neutral sein u. sich mit verd. H_2SO_4 u. Stärkelösung nicht mehr bläuen.

Zur Titerstellung von Thiosulfatlösung verwendet Vf. 0,15 g bei 100° getrocknetes KJO_3, löst es in wenig W., versetzt mit der sechsfachen Menge KJ und überschüssiger reiner HCl u. titriert bis zur Entfärbung. Gemäfs der Gleichung $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + J_6$, entsprechen 126,54 g J (1 Atom) 35,575 g KJO_3 ($^1/_6$ Mol.). Der Normalfaktor a der Thiosulfatlsg. ist für p g KJO_3 u. v ccm Thiosulfatlsg. $\frac{126,54}{35,575}\frac{p}{v}$ pro 1 ccm.

Zur Titerstellung von Zehntelnormalsäure setzt man eine gemessene Menge (ca. 50 ccm) zu einer Lsg. von ca. 2 g KJO_3 u. 12 g KJ in W. u. bestimmt das ausgeschiedene J mit Thiosulfatlsg. von bekanntem Normalfaktor. Braucht man w ccm Thiosulfatlsg. für s ccm Säure, so ist (w . a) s = b deren Normalfaktor.

Bei Einstellung von Normalsäuren nimmt man die zehnfache Menge von KJO_3, KJ u. $^1/_1$ Normalthiosulfatlsg. und verfährt, wie oben.

Durch die Säuren stellt man sodann die Alkalien ein. Bequemer ist es, wenn man sich ein- für allemal eine Zehntelnormal-KJO_3-Lsg. bereitet, welche 3,5575 g KJO_3 im l enthält, u. davon gemessene Teile verwendet.

Für die Jodometrie kann man sich auch durch Lösen einer gewogenen Menge J in KOH-Lsg. u. Verd. auf ein bestimmtes Vol. eine Lsg. bereiten, aus welcher durch Zusatz von überschüssigem HCl die gesamte J-Menge wieder frei wird. Eine solche J-Lsg. läfst sich ohne J-Verlust, wenn sie stark alk. reagiert, aufbewahren. (ZAng. 1890. 385—86. Brünn. Deutsche Staatsgewerbeschule.) HEFELMANN.

H. Heidenhain, *Kaliumditartrat als Grundlage der Alkalimetrie.* Das Kaliumditartrat, welches ohne W. krystallisiert, gestattet ein Trocknen bei höheren Temperaturen, ist nicht hygroskopisch, läfst sich also genau abwägen u. lange unverändert aufbewahren. Zur Darst. dieses Salzes geht man von einem sehr reinen Cremor tartari aus. Man bestimmt dessen Gehalt an Calciumtartrat u. berechnet die diesem äquivalente Menge HCl. Dann werden in einem Kolben je 60 g Cremor tartari mit je 1 l W. bis zur erfolgten Lsg. erhitzt; diese Lsg. wird nun mit etwas mehr als der berechneten Menge HCl versetzt, noch einige Minuten gekocht u. dann filtriert. Aus dem Filtrate lasse man beim Erkalten ein Krystallmehl sich ausscheiden. Der Krystallbrei wird einmal gewaschen, mit $^9/_{10}$ der angewandten Menge sd. W. in der Hitze gel., wieder erkalten gelassen, u. das ausgeschiedene Ditartrat auf einem Platinconus gesammelt u. gewaschen, bis in etwa 200 ccm des Filtrates keine Chlorreaktion mehr beobachtet werden kann. Dann wird mit reinem A. nachgewaschen u. bei 100° getrocknet. — Seine Titereinstellung soll in der Kochhitze vorgenommen werden. (PRd. New-York 1890. 133; PCH. **31**. 420. 17/7.) PROSKAUER.

F. A. Gooch u. P. E. Browning, *Reduktion der Arsensäure bei der Analyse.* In einer kürzlich (**90**. II. 269) erschienenen Arbeit haben Vff. eine Methode zur Bestimmung von Jod in Haloidsalzen beschrieben, welche auf der Einw. von Arsensäure u. Schwefelsäure nach der Gleichung $H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J_2$ beruht. Das Jod wird hierbei vollständig verflüchtigt, während man an der zurückbleibenden Menge arseniger Säure die ursprünglich vorhandene HJ bestimmen kann. Vff. beabsichtigen nunmehr die Rk. umgekehrt anzuwenden, u. durch überschüssiges

Jodkalium u. Schwefelsäure Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, welche dann nach der Jodmethode titriert werden kann. Vermischt man Schwefelsäure mit einem Arseniat u. Jodkalium, so entwickelt sich beim Kochen Jod, u. bei weiterem Konzentrieren der Fl. verflüchtigt sich Jodarsen. Es mufsten also Mittel gefunden werden, einerseits das Jod vollständig zu verflüchtigen oder in eine unschädliche Form überzuführen, andererseits den Verlust an Arsen zu vermeiden. Nach einigen Vorversuchen blieben Vff. bei folgendem Verfahren stehen. Eine gewisse Menge einer Lsg. von KH_2AsO_4 wurde in einem ERLENMEYER'schen Kolben abgewogen u. KJ u. 10 ccm einer mit dem gleichen Vol. W. verd. Schwefelsäure zugesetzt, worauf die Fl. auf 100 ccm verd. wurde. Die Fl. wurde dann rasch auf 40 ccm eingekocht, wobei dieselbe einen schwachgelben Farbenton wegen des noch vorhandenen Jods annimmt. Man läfst nun tropfenweise zu der h. konz. Lsg. schweflige Säure zufliefsen, bis die Farbe des Jods eben verschwunden ist, was sich ohne Schwierigkeit sicher ausführen läfst, verd. dann sofort mit k. W., neutralisiert fast mit K-Carbonat u. übersättigt etwas mit saurem K-Carbonat. Nach vollständiger Abkühlung wird eine bestimme Menge Stärkelsg. zugesetzt u. die Titrierung der arsenigen Säure wie gewöhnlich mit Jod vorgenommen. (Sil. **40**. 66—71. Juli.) SACHSSE.

A. Grittner, *Bestimmung des Zinks und des Stickstoffes in imprägnierten Eisenbahnschwellen.* 1. *Zink.* 10 g der feinen Bohrspäne werden im Porzellanmörser zerrieben, hierauf mit 5 g Soda u. 2—3 g Salpeter gemengt u. behutsam in einer Pt-Schale verkohlt, damit nicht einzelne Teile fortgerissen werden. Man laugt mit Essigsäure aus, filtriert, giebt die unverbrannte Kohle in die Pt-Schale zurück und verbrennt dieselbe vollständig. Die Asche wird in Essigsäure gel. u. zum 1. Filtrat filtriert. Das Holz kann auch für sich völlig verascht, die Asche in Essigsäure gel. werden. Man filtriert, setzt zum Filtrat einige ccm Natriumacetatlsg. u. fällt in beiden Fällen mit H_2S. Der getrocknete Nd. wird, vom Filter möglichst befreit, verbrannt, mit S gemengt, im Rose-Tiegel im H-Strome geglüht, oder direkt über dem Gebläse in ZnO übergeführt, da die Menge des Zn nur gering ist.

2. *Stickstoff.* Vf. arbeitete nach der STUTZER'schen Vorschrift zur Ausführung des KJELDAHL-WILLFAHRT'schen Verfahrens. — Vf. erklärt bei dieser Gelegenheit, dafs die Resultate der N-Bestimmung im Holze von CHEVANDIER (Cr. **18**. 143), welcher 0,93—1,28% N fand, falsche sind. WEBER und HARTIG fanden durchschnittlich 0,1—0,2% N, nur im Astholze samt Rinde von 0,5—1,0 ccm Durchmesser 1,232% N. Vf. fand 0,16—0,189% N bei 6 Holzproben. Vor der Imprägnierung werden die Eisenbahnschwellen gedämpft bei 1,5at Überdruck, welche Operation bei trockenem Holze 1, bei frischem hingegen 1½ Stde. dauert. Nach der Dämpfung wird bis auf 600 mm im Vacuum evakuiert, u. zwar 1, bezw. 1½ Stde. Infolge dieser Behandlung nimmt der N-Gehalt etwas ab, von 0,108% zu 0,083%, bezw. von 0,106% zu 0,088%, bei Buche. (ZAng. 1890. 386—87. Budapest. Lab. d. k. ung. St.-Eisenb.) HEFELM.

Edo Claassen, *Quantitative Bestimmung der Citronensäure in Pflanzenteilen.* Diese Bestimmung hat Vf. in seiner Arbeit über die Blätter von Cephalanthus occidentalis angewandt: Man zieht die Pflanzenteile mit Ammoniumcarbonat u. NH_3-haltigem W. aus, dampft etwas ein, fällt mit Bleiacetat, kocht den trockenen Nd. mit starkem A. aus, verteilt ihn in W., leitet H_2S ein, filtriert, wäscht, dampft zum dünnen Sirup ein, versetzt mit Salmiak, überschüssigem NH_3 u. Calciumchlorid, sowie mit dem dreifachen Vol. A., wäscht den entstandenen Nd. mit einer Mischung von A. u. W. (1 : 3) aus, l. ihn, nachdem der A. durch Austrocknen entfernt worden ist, in h. stark verd. HCl auf, filtriert nach dem Erkalten, setzt überschüssiges NH_3 hinzu, filtriert wieder, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand in NH_3-haltigem, sd. W. auf, filtriert sogleich durch ein gewogenes Filter u. wäscht mit h. W. aus. Das Filtrat aber wird nochmals eingetrocknet etc., um vielleicht noch kleine Anteile

zu gewinnen, welche dann auf einem kleinen Filter gesammelt werden. Falls das Calciumcitrat noch nicht rein ist, muſs es in HCl gel. u. von neuem gefällt werden. (PRd. New-York; PCH. **31**. 422. 17/7.) PROSKAUER.

Ed. Hirschsohn, *Ein Beitrag zur Prüfung des Cassiaöles.* Nach den Berichten von SCHIMMEL & Co. dient zur Verfälschung des Cassiaöles neben äth. u. fetten Ölen auch noch Kolophonium und Petroleum. Vf. empfiehlt folgenden Weg zur raschen u. bequemen Prüfung: Beim Schütteln des Öles im graduierten Rohre mit dem dreifachen Volumen PAe. (D. 0,650) darf weder eine Verminderung, noch eine Vermehrung des abgeschiedenen Ölvolumens eintreten. Findet eine Verminderung statt, so können andere äth. oder fette Öle, oder auch Harz u. Kerosin zugegen sein, bei einer Vermehrung des Vol. ist die Ggw. einer gröſseren Menge Ricinusöl wahrscheinlich. — Die klare Ausschüttelung mit PAe. mit CuO oder $Cu(HO)_2$ einige Minuten geschüttelt, darf kein grün oder blau gefärbtes Filtrat geben; ist dasselbe blau oder grün, so sind Kolophonium oder Copaivbalsam vorhanden. — 1 Vol. des zu prüfenden Öles muſs mit 3 Vol. 70%igen A. bei 15° C. eine klare oder nur opalisierende Lsg. geben; ist diese trübe u. findet Abscheidung statt, so deutet dieses auf Ggw. von Petroleum oder anderer äth. oder fetter Öle oder gröſserer Mengen von Kolophonium hin. Die Lsg. des Öles in 70%ig. A. mit einer alk. Bleiacetatlsg. (bei Zimmertemperatur gesättigte Lsg. in 70%igem A.) tropfenweise bis zu einem $^1/_2$ Vol. versetzt, darf keinen Nd. zeigen; findet ein solcher sich ein, so ist Kolophonium oder ein ähnliches Harz zugegen. (PRu. **29**. 225—30. 241—44. April.) PROSKAUER.

E. Mach u. **K. Portele**, *Nachweis und quantitative Bestimmung von Milch- und Buttersäure in Weinen, die aus verschlämmten Trauben hergestellt wurden.* Nach den wiederholten Überschwemmungen, welchen die Weingebiete in Südtyrol in den letzten Dezennien ausgesetzt waren, blieben die Trauben, mit einer feinen Schlammkruste bedeckt, zurück, welche wesentliche Mengen von Carbonaten (17,6% $CaCO_3$, 8,6% $MgCO_3$) enthielt u. sich durch Abspülen nur unvollkommen entfernen läfst. Bei der Gärung solcher Trauben findet demzufolge alsbald eine starke Entsäuerung statt, welche den Eintritt von Milch- u. Buttersäuregärung zur Folge hat. Am besten bewährte sich gegen diese Übelstände noch das Eintauchen der locker in Körbe gefüllten verschlämmten Trauben in sehr verd. Schwefelsäure, dann in W., wobei der Schlamm sich infolge der CO_2-Entwickelung besser loslöst, oder wenigstens nicht mehr alk. negiert. Die so bereiteten Weine erwiesen sich dann auch fast tadellos im Geschmacke, u. es mag das Verfahren mitunter auch in solchen Fällen zweckmäfsig sein, wo tief am Boden hängende Trauben bei starken Platzregen mit kalkhaltiger Erde hochgradig beschmutzt werden.

Der Nachweis und die Trennung der Buttersäure von der Essigsäure erfolgte auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Barytsalze in absolutem A. In dem Destillate des Weines, welches die flüchtigen Säuren enthält, wurden diese zunächst zur Bestimmung ihrer Gesamtmenge mit auf Weinsäure gestellter Natronlauge titriert. Dann wurden die im Wasserbade eingeengten neutralisierten Destillate mit verd. Schwefelsäure versetzt, im Dampfstrome destilliert. Das die ganze Essigsäure u. Buttersäure enthaltende Destillat wurde mit Barytwasser neutralisiert, eingedampft bis zur Erstarrung, u. mit absolutem A. ausgezogen, wobei sich der buttersaure Baryt auflöst, der essigsaure nahezu vollständig ungelöst zurückbleibt. Nach Vertreibung des Ä. werden dann die wss. Lsgg. des l. u. des in A. unl. Salzes wieder mit verd. Schwefelsäure destilliert u. die Destillate titriert. Zu dem Nachweis und der quantitativen Bestimmung der Milchsäure bewährte sich das folgende Verfahren am besten: $^1/_2$ l milchsäurehaltiger Wein wurde mit Natronlauge gerade neutralisiert u. dann unter Zusatz von Bimssteinpulver zur Trockene gedampft. Der sandige Rückstand wurde in einem Mörser verrieben u. dann mit Ä. ausgeschüttelt, nachdem er vorher mit verd. Schwefelsäure durchfeuchtet worden war. Der

Ätherauszug wurde abgedunstet, der Rückstand in etwas W. gelöst, diese Lsg. mit dem gleichen Volum A. versetzt u. dann die Fl. so lange mit frisch gefälltem Bleicarbonat versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. In das Filtrat gehen essigsaures, buttersaures, milchsaures u. etwas äpfelsaures Bleioxyd, während weinsaures, schwefelsaures, bernsteinsaures u. die Hauptmasse des äpfelsauren Bleioxydes im Rückstande bleiben. Aus dem Filtrate wird das Blei durch H_2S entfernt, u. dieser durch Erhitzen weggejagt, u. dann destilliert man dasselbe wiederholt mit W. ab, bis zur Neutralisation des Destillates nicht mehr als 0,5 ccm einer $^1/_4$ Normalnatronlauge verbraucht werden. Dies wurde in der Regel durch dreimalige Destillation erreicht. Hierdurch wird die Essigsäure vollständig entfernt. Im Destillationsrückstande, welcher die Milchsäure neben Glycerin enthält, titriert man die Milchsäure mit Natronlauge, wobei die Resultate wegen der noch vorhandenen Äpfelsäure etwas zu hoch ausfallen. Da aber das äpfelsaure Natron in absolutem A. fast unl., das milchsaure Natron l. ist, so kann man aus dem mit Natronlauge neutralisierten Destillationsrückstande nach Verdampfung des letzteren mit absolutem A. ausziehen, die alkoh. Lsg. eindampfen, den Rückstand mit Schwefelsäure befeuchten, mit Ä. ausschütteln, den Verdunstungsrückstand des Ätherauszugs mit Bleicarbonat digerieren, das milchsaures Blei enthaltende Filtrat mit H_2S zers. u. das Filtrat vom PbS in 2 Tle. teilen, von denen der eine nach Verjagung des H_2S zum Titrieren der Milchsäure angewandt wird, während der andere zur Herstellung von Zinklaktat dient. (LVSt. **37**. 305—23.) SACHSSE.

Notizen.

J. Schrempf, *Über eine Verbesserung bei der Dörrung des Formsalzes.* (Ö. **38**. 239—44.)

A. Rollet, *Über die Reinigung des Eisens von Phosphor und Schwefel.* (St. **10**. 516—17.)

A. Ledebur, *Über den Phosphorgehalt des schmiedbaren Eisens.* (St. **10**. 513—16.)

W. J. Keep, *Aluminium im Gießereibetriebe.* (Ö. **38**. 274—75.)

F. Kupelwieser, *Über die Verwendung von Kohlenstoff, bezw. von Cokesziegeln im Hochofengestelle.* (Vortrag, gehalten am 22/2. 90 in der Sektion Leoben des berg- u. hüttenmänn. Vereins für Steiermark u. Kärnten; Ö. **38**. 195—98.)

Darstellung *von Ferromangan.* (St. **10**. 422—23.)

F. Kupelwieser, *Studien über den Martinprozeſs.* (Vortrag, gehalten im berg- u. hüttenmänn. Verein in Leoben am 26. April 1890: Ö. **38**. 261—63.)

Kjellberg, *Über das Martinwerk Diósgyör in Ungarn.* (BHZ. **49**. 222—23.)

H. Le Chatelier, *Hadfield's Manganstahl.* (Bull. Soc. d'Encouragement l'Ind. Nat. 1890. 22—26; JSI. **9**. 518.)

Springorum, *Zur Frage der Darstellung von Thomasstahl höherer Härtegrade.* (St. **10**. 396—97. u. 504)

v Rösing, *Über die Zinkgewinnung in Schachtöfen.* (BHSal. **38**. 219—23; BHZ. **49**. 213—14.)

Mitteilungen *über die Fundorte des Manganerzes im Kaukasus u. den gegenwärtigen Stand des Handels mit kaukasischem Mangan.* (ZAng. 1890. 302—4.)

O. Bilharz, *Über Feinkorn- u. Schlammaufbereitung bei der Verarbeitung güldischer oder kiesigbleiischer Erze.* (Ö. **38**. 213—17.)

Schluſs der Redaktion: den 29. Juli 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 8. 20. August.

Anorganische Chemie.

Ernst Fahrig, *Die durch Berührung von Ozon mit gewissen Flüssigkeiten hervorgerufene Phosphoreszenz.* Auch dem Vf. sind die in jüngster Zeit von RINGK, JEERICH u. A. (vgl. RITTERT. **90**. II. 199) beobachteten eigentümlichen Phosphoreszenzerscheinungen aufgefallen, die entstehen, wenn „Ozonwasser" oder gasförmiges Ozon mit W. in Berührung kommt. Die Erscheinungen treten bei Anwendung des nämlichen Ozonpräparates u. des nämlichen W. zuweilen auf, u. bleiben ein anderes Mal aus. Durch Kochen sterilisiertes W. giebt sie ebenso wie Bakterien enthaltendes. Es war deshalb dem Vf. nicht möglich, eine Erklärung für diese Phosphoreszenz zu finden. — Ein ähnliches Phänomen hat Vf. vor mehreren Jahren zuerst beobachtet, daſs nämlich das Glas von Glühlampen, die längere Zeit in Gebrauch gewesen waren, wenn es mit der Hand ein wenig gerieben u. dann mit w. W. befeuchtet wird, ein deutliches Licht ausstrahlt. Es ist nötig, daſs die Glühlampen schon als solche gedient hatten; denn frisch dargestellte u. evakuierte gaben die Erscheinung nicht. — Vielleicht ist eine Auslösung in dem Ozon u. in den Glühlampen aufgespeicherter elektrischer Energie in beiden Fällen die Ursache des Leuchtens. (ChN. **62**. 39—40.) BODLÄNDER.

A. Pedler, *Die Wirkung von Chlor auf Wasser im Licht und die Wirkung des Lichtes auf einige Chlorsäuren.* (JCh. **57**. 613—25. — C. **90**. I. 957.) ARENDT.

G. A. Le Roy, *Die Darstellung von Alkalinitriten.* Zur Darstellung von Nitriten wurden bisher folgende Methoden angewandt: Erhitzen von Nitraten, Kochen von Bleinitratlösung mit Blei, Lösen von NO_2 in Ätzalkalien, Reduktion von HNO_3 durch As_2O_3, Stärke etc. u. Lösen von N_2O_3 in Alkalien, Behandlung von BaO_2 mit NO, Reduktion von $NaNO_3$ mit Kupfer, Schmelzen von $NaNO_3$ mit Pb, Schmelzen von $NaNO_3$ mit PbO, Erhitzen von $NaNO_3$ mit Graphit, Stärke oder anderen Kohlenstoff enthaltenden Substanzen, Erhitzen von Nitraten mit Sulfiten, Reduktion von Nitraten in ammoniakalischer Lsg. durch Zinkstaub, Schmelzen von Nitraten mit MnO, Cr_2O_3 oder As_2O_3, Behandlung geschmolzener Nitrate mit Wasserstoff u. A. Vf. schlägt vor, Alkalinitrat mit Schwefelbarium zu erhitzen, dabei entsteht Alkalinitrit und Bariumsulfat, die durch W. leicht voneinander vollständig getrennt werden können. Das Schwefelbarium muſs frei von C sein; ein Gehalt an $BaSO_4$ ist eher vorteilhaft als schädlich. (Bull. Soc. Ind. Rouen. **89**. 363—70; JSI. **9**. 613—14.) BODLÄNDER.

A. Pedler, *Wirkung des Lichtes auf Phosphor und über einige Eigenschaften des „amorphen" Phosphors.* (JCh. **57**. 599—613. — C. **90**. I. 958.) ARENDT.

C. Lefèvre, *Einwirkung alkalischer Arseniate auf Sesquioxyde.* Kaliummetaarseniat giebt mit 6—7 % Thonerde ein Pyroarseniat $2Al_2O_3.3AsO_5$; übersteigt die Menge der Thonerde 7 %, so erhält man die Verb. $2Al_2O_3.3KO.3AsO_5$. Pyro- und Orthoarseniat von K mit KCl hinreichend gemischt, um eine flüssige M. zu geben, liefern nur amorphe Prodd. Mit Na-Metaarseniat erhält man ebenfalls die erwähnte Verb. $2Al_2O_3.3AsO_5$, u. wenn die Menge der Thonerde 8% des Arseniats übersteigt, entsteht daneben $2Al_2O_3.3NaO.3AsO_5$. Letztere Verb. entsteht allein, wenn man dem Gemenge noch $^1/_5$ NaCl zusetzt. Mit nicht überschüssigem Chromoxyd giebt das K-Metaarseniat das Pyroarseniat $2Cr_2O_3.3AsO_5$, grüne Prismen, welche in verd.

Säuren unl. sind. Mit mehr als 7% Cr_2O_3 entsteht $2Cr_2O_3.3KO.3AsO_5$. Mit Na-Metaarseniat und wenig Cr_2O_3 entsteht das Pyroarseniat $2Cr_2O_3.3AsO_5$, mit mehr Cr_2O_3 bildet sich $2Cr_2O_3.3NaO.3AsO_5$. Das K-Metaarseniat mit 7% Fe_2O_3 giebt farblose Prismen $KO.Fe_2O_3.2AsO_5$ mit mehr Fe_2O_3 entsteht $2Fe_2O_3.3KO.3AsO_5$. Mit Na-Metaarseniat erhält man die ganz entsprechenden Prodd. $NaO.Fe_2O_3.2AsO_5$ und $2Fe_2O_3.3NaO.3AsO_5$. (Cr. **111**. 36—38. [7/7.*].) SACHSSE.

A. Pedler, *Über die Explosion von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff mit Luft und Stickstoff.* (JCh. **57**. 625—31. — C. **90**. I. 957.) ARENDT.

Albert Krause, *Notiz über den Diamant.* Vf. hat aus Diamant Soda dargestellt, u. deren Löslichkeit, F., Leitvermögen, Wassergehalt u. Krystallform mit denen der gewöhnlichen Soda in Übereinstimmung befunden. Hiermit scheint die Ansicht ausgeschlossen, daſs Diamant u. Kohle etwa in ähnlicher Beziehung stehen wie Nickel u. Kobalt. (B. **23**. 2409—12. 28/7. [17/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Uhl, *Über Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metalle.* Pd liefert SO_2 u. Pd S, Au-SO_2 u. S, Cu-Cu SO_4, Cu_2S, Ag u. Cd verhalten sich wie Cu, Hg u. Bi sind ohne Einw., Mg verbrennt unter Bild. von Sulfat, Sulfit u. Sulfid, Sb bildet Sb_2S_3 u. Sb_2O_3, Al, Zn, Co, Ni scheinen auch einzuwirken.

Nach SCHIFF wird Cu im SO_2-Strome nicht verändert, die Angaben des Vf.'s bedürfen wohl noch der Bestätigung. Auf die Bild. von Cu_2S schlieſst er aus dem Entstehen von H_2S beim Glühen des Reaktionsprod. im H-Strome u. leitet daraus die Unrichtigkeit der üblichen Bestimmungsmethode des Cu — Glühen des Sulfides mit S im Wasserstoffstrome — ab; richtig wäre wohl zu schlieſsen, daſs beim Erhitzen von Cu in SO_2 sich CuS oder irgend ein Oxysulfid bildet. Gegen die erwähnte Bestimmungsmethode des Cu soll nach dem Vf. auch sprechen, daſs frisch gefälltes u. gut getrocknetes CuS im Wasserstoffstrome, z. Teil zu Cu reduziert wird. Ob bei der Darst. des CuS aber die nötigen Vorsichtsmaſsregeln angewendet wurden, um den Vers. einwurfsfrei zu gestalten, ist aus der Darst. nicht zu ersehen. Einstweilen wird man auf ROSE's Autorität hin die Methode wohl noch benutzen dürfen. (B. **23**. 2151—54. 28/7. [5/7.] NAUMANN's Univ.-Lab. Gieſsen.) WAGNER.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Über die Molekulargewichte der Metalle in Lösungen* II (**90**. I. 894). Zur Bestimmung der Erstarrungspunkte dienten Quecksilberthermometer, deren Skala bei jedem einen Intervall von 28° umfaſste, u. mit denen Unterschiede von 0,01° leicht abgelesen werden konnten. Das Thermometer, mit welchem die Mehrzahl der Bestimmungen ausgeführt wurde, hatte während der acht Monate, während welcher die Verss. gemacht wurden, nur eine Erhöhung des Nullpunktes um 0,17° erlitten u. diese Erhöhung war vollkommen kontinuierlich von statten gegangen. Die Calibrierung der Thermometer war so vorgenommen worden, daſs die Korrektur für den im Dampfe befindlichen Teil der Quecksilbersäule erspart werden konnte. Die Feststellung der Fixpunkte erfolgte durch Vergleich mit den Angaben eines Platinthermometers, bei dem die Temperatur durch den Einfluſs auf das Leitungsvermögen eines Platindrahtes gemessen wird. Die Fixpunkte des Platinthermometers wurden in Eis und dem Dampf von W., Naphtalin, Benzophenon u. Schwefel bestimmt. Die Veränderung des Leitungsvermögens mit der Temperatur innerhalb der vier Intervalle ist keine einfach proportionale, sondern wird durch eine Gleichung der Form $y = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$ ausgedrückt. Die mit dem Platinthermometer ausgeführten Bestimmungen des K. von Anilin, Salicylsäuremethyläther u. Quecksilber ergaben Zahlen, die mit den von verschiedenen Beobachtern ermittelten sehr nahe übereinstimmen. (JCh. **57**. 656—61.) BODLÄNDER.

P. Hautefeuille u. **A. Perrey**, *Beryllsilikate.* (An. [6.] **20**. 447—80. — C. **90**. I. 668.) ARENDT.

A. Berg, *Chromojodate.* Verf. hat bereits früher (**87**. 778) die Chromojodsäure und einige ihrer Salze beschrieben, er vervollständigt diese Angaben jetzt durch Beschreibung der Chromojodate von Mg, Co, Ni, Ag und Cu. (Cr. **111**. 42—43. [7/7.*].) SACHSSE.

A. Gorgeu, *Manganige Säure.* (BPar. [3.] **4**. 16—30. — C. **90**. II. 85.) ARENDT.

T. Charlton, *Lötrohrprobe auf Quecksilber.* Die von JOHNSTONE angegebene Quecksilberprobe (**90**. II. 62) ist sehr empfehlenswert; indessen kann durch die Zufügung von HNO_3 u. HJ leicht der Beschlag von Hg weggewaschen werden, u. es ist deshalb besser, ein Körnchen Jod in die noch warme Röhre zu bringen. Das Jod verflüchtigt sich u. giebt mit dem Quecksilber eine sehr charakteristische rote Färbung. (ChN. **63**. 41—42.) BODLÄNDER.

L. Mond u. **C. Langer**, *Eine flüssige und flüchtige Nickelverbindung.* Mit Verss. beschäftigt, aus Generatorgas CO mittels Ni u. Co zu entfernen (vgl. **90**. II. 32), behufs Benutzung des Gases in der MOND-LANGER'schen Gasbatterie, fanden die Vff., dafs Ni mit CO eine Verb. $Ni(CO)_4$ liefert. Farblose, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Fl., K. 43°, D^{17}.1,3185, l. in A., Bzl., Chlf., durch verd. Säuren und Alkalien nicht zers. Der Dampf explodiert bei 60°. DD. 6,01 (nach V. MEYER). Das aus der Verb. als glänzender Metallspiegel abgeschiedene Ni kann zur At.-Gew.-Bestimmung dienen. Der durch Reduktion von NiO aus dieser Quelle durch Erhitzen mit elektrolytischem H erhaltene mittlere Wert war 58,61, also sehr nahe dem angenommenen At.-Gew. 58,52. KRÜSS' u. SCHMIDT's Behauptung, dafs Ni mit einem anderen Elemente verunreinigt sei, u. alle das Ni betr. Daten revidiert werden müfsten, ist demnach hinfällig geworden. — Co liefert keine analoge Verb. mit CO. (The Chem. Trade Journ. 1890. **6**. 412; ChZ. **14**. Rep. 200.) HEFELMANN.

Alexander Lainer, *Wasserfreies Goldchloridkalium.* Das gewöhnliche Goldchloridkalium, $AuCl_3.KCl + 2H_2O$, verwittert schnell zu einem schwefelgelben Pulver. Ein vollständig wasserfreies Salz erhielt Vf. durch Auflösen von Gold in Königswasser u. Versetzen mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorid, welches erst in wenig W. gelöst wurde. Nach genügender Konzentration wurde die Lsg. über gebrannten Kalk u. Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Formel $AuCl_3.KCl$. Selbst bei gröfserem Zusatz von W., als zur Lsg. des KCl nötig gewesen wäre, erhielt Vf. das wasserfreie Salz, während aus schwach sauren Lsgg. das Salz mit $2H_2O$ krystallisiert. Die Anwendung des wasserfreien Salzes empfiehlt sich wegen seiner leicht herstellbaren konstanten Zus. ohne jede Spur anhängender HCl, da die Krystalle unbeschadet auf 100° erwärmt werden können, sowie infolge der gleichmäfsigen Tonung, welche sonst nur bei stets entsprechend gleichmäfsig reinen Goldsalzen des Handels erreicht wird. (MCh. **11**. 220—23. Mai. [16/5.] Wien. Lab. d. Versuchsanstalt f. Photographie.) SACHSSE.

G. Geisenheimer, *Iridiumphosphorbromide.* Durch Erhitzen von Iridiumdioxyd mit Brom u. Phosphorbromür erhält man die in roten Nadeln krystallisierende Verb. $Ir_2Br_3.3PBr_3$. Beim Erhitzen derselben mit PBr_3 auf 200° l. sie sich auf u. beim Abkühlen bilden sich schwarze Krystalle von $Ir_2Br_3.2PBr_3$. Man mufs aus diesem Grunde bei der Darst. von $Ir_2Br_3.3PBr_3$ einen Überschufs von PBr_3 vermeiden. Alle Verss. des dem $Ir_2P_2Cl_{15}$ entsprechende Bromid darzustellen, waren vergeblich. Erhitzt man das Bromid, $Ir_2P_2Br_{12}$, im zugeschmolzenen Rohre mit Br, so erhält man die Verb. $Ir_2P_2Br_9$ u. Phosphorpentabromid. Demnach ist es möglich, dafs die gesuchte Verb. $Ir_2P_2Br_{15}$ existiert, denn beim Erhitzen eines Gemenges von $Ir_2P_2Br_{12}$ mit PBr_5 u. PCl_5, erhält man ein Doppelchlorobromid, dessen Formel, $Ir_2Br_4.2PCl_5$, die Möglichkeit einer höher bromierten Verb. zeigt. Die Doppelbromide unterscheiden sich von den Doppelchloriden dadurch, dafs bei jenen $Ir_2P_2Br_9$, bei diesen $Ir_2P_2Cl_{12}$ die beständigste Verb. ist. (Cr. **111**. 40—41. [7/7.*].) SACHSSE.

E. Leidié, *Rhodiumdoppelnitrite, Rhodiumkaliumnitrit*, $Rh_2O_3.3NO_3.3(KONO_3)$. Man bringt eine verd. u. mit HCl schwach angesäuerte Lsg. von Rhodiumsesquichlorid zum Sieden u. fügt dann Kaliumnitrit in kleinen Mengen zu, bis die Fl. entfärbt ist u. sich zu trüben anfängt. Beim Abkühlen krystallisiert das Salz und wird mit k. W. ausgewaschen u. bei 105° getrocknet. Weiſse Krystalle, ohne Einw. auf polarisiertes Licht, unl. in k. W., wl. in h. W. u. in K-Nitrit, sowie in Lagg. von K-Chlorid u. k. -Acetat. Bei Einw. von h. konz. HCl erhält man $Rh_2Cl_3.3KCl.3HO$, welches durch W. in KCl u. $Rh_2Cl_3.2KCl$ zers. wird. *Rhodiumnatriumnitrit*, $Rh_2O_3.3NO_3.3(NaONO_3)$. Das Gemisch des Rhodiumsesquichlorids u. Na-Nitrits wird mit A. gefällt. Weiſse Krystalle, welche auf das polarisierte Licht wirken, l. in k. W., ll. in sd. W. Die Lagg. werden weder in der Kälte noch in der Wärme durch Alkalien oder Alkalicarbonate gefällt. H_2S u. Natriumsulfid fällen Rhodiumsesquisulfid. Mit HCl erhält man $Rh_2Cl_3.3NaCl.18HO$. *Rhodiumammoniumnitrit*, $Rh_2O_3.3NO_3.3(NH_4O.NO_3)$, erhält man durch doppelte Zers. zwischen dem Rhodiumnatriumnitrit u. Chlorammonium in äq. Mengen u. in neutralen, abgekühlten Lagg. Weiſse Krystalle, ohne Einw. auf polarisiertes Licht, fast unl. in k. W., wl. in h. W., unl. in Lagg. von H_4NCl oder von Ammoniumacetat. Mit HCl erhält man $Rh_2Cl_3.3NH_4Cl.3HO$. *Rhodiumbariumnitrit*, $Rh_2O_3.3NO_3.3(BaONO_3).12HO$, wird wie das entsprechende K- u. Na-Doppelsalz dargestellt, u. verliert sein W. vollständig bei 110°. Weiſse Krystalle, die auf polarisiertes Licht wirken, l. in k. u. h. W. (Cr. **111**. 106—9. [15/7.*].) SACHSSE.

Guntz, *Silbersubfluorid*. Schon lange ist bekannt, daſs beim Erhitzen einer Lsg. von Silberfluorid in einem Platin- oder Silbergefäſse die Wandungen des letzteren sich mit einem schwach gelblichen Überzug bedecken, welcher nach PFAUNDLER aus einem Silberoxyfluoridhydrat, AgO.AgF.HO, besteht. Vf. teilt nun einige hierher gehörige Beobachtungen mit, welche er bei der Elektrolyse von Silberfluorid in gesättigter Lsg. u. mit Silberelektroden gemacht hat. Mit einem schwachen Strome, u. wenn man verhindert, daſs die Fl. sich nicht erhitzt, erhält man am negativen Pole metallisches Ag, ist der Strom stark u. erhitzt sich die Fl., so erhält man statt des Silbers krystallinische, bronzeähnliche Flittern, welche rasch u. ohne Auswaschen getrocknet 87—88% Ag enthalten. Diese Befunde stimmen nahe mit der Formel AgOAgF überein, welche 88,84% Ag verlangt, trotzdem zeigte die weitere Unters., daſs nur ein Gemenge von Silbersubfluorid mit Silber vorliegt. Dasselbe entsteht jedenfalls dadurch, daſs das Silber im Entstehungszustande sich mit dem Silberfluorid zu einem unl. Fluorür verbindet. Ist diese Voraussetzung richtig, so kann man das Fluorür durch Erhitzen von Ag mit einer Lsg. von Fluorid darstellen. Erhitzt man auf dem Wasserbade sein verteiltes Ag mit einer gesättigten Lsg. des Fluorids, so bleibt ersteres bis zu 50° unverändert, färbt sich aber über dieser Temperatur goldgelb u. verwandelt sich in Fluorür, wenn man 90° nicht überschreitet. Das Fluorür, Ag_2F, ist ein krystallinisches bronzeähnliches Pulver, durch W. in Fluorid u. Ag zersetzbar. Die Zers. findet mit Wärmeentwickelung statt. $Ag_2F + nH_2O$ flüssig $= AgF + Ag$ fest entwickelte 2,73 Cal., daraus für die Bildung aus Ag_2 fest u. FGas +24,9 Cal. u. für die Bildung aus Ag fest u. AgF fest —0,7 Cal. Das Silberfluorür ist an trockener Luft unveränderlich u. zers. sich langsam an feuchter Luft. (Cr. **110**. 1337—39. [23/6.*].) SACHSSE.

C. C. Duncan, *Die Darstellung von reinem metallischem Kupfer in krystallinischer Form*. Bringt man Zink in eine Lsg. eines Kupfersalzes, so bedeckt sich dieses schnell mit einer dunklen, schwammigen Schicht von Kupfer, u. darauf, wenn das Zink dadurch von der direkten Einw. der Fl. geschützt ist, scheidet sich das Kupfer in schönen Krystallen aus. Bei Anwendung von Kupfersulfat sind die Krystalle am schönsten, wenn die Lsg. viel überschüssige Säure enthält; bei Anwendung

einer Lsg. von 20—40 g $CuSO_4$ in 400 ccm W. u. 200 ccm H_2SO_4 wurden Krystalle von 10 mm Länge erhalten, die bei spektroskopischer Unters. sich frei von Zink erwiesen, aber zuweilen etwas Schwefel enthielten. Noch schönere Krystalle wurden aus Lsgg. von Kupferchlorid erhalten u. am besten bei einem Überschusse von freier Säure; so wurden aus einer Lsg., die 140 g $CuCl_2$, 500 g W. u. 40 ccm HCl enthielt, Krystalle bis 15 mm Länge erhalten. Dieselben hatten schönen metallischen Glanz u. waren völlig rein. Sie lösen sich nicht in HNO_3, die von salpetriger Säure frei ist (vergl. Veley **89.** II. 247.) (LChS. [5/6.*]; ChN. **61.** 308—9.) Bodländer.

G. Rousseau, *Darstellung von krystallisiertem basischen Kupfernitrat.* Für dieses Salz sind schon von Berzelius, Graham, Gerhardt u. a. verschiedene Formeln angegeben worden. Vf. hat zunächst das Salz $CuO.NO_5.3HO$ als Ausgangspunkt benutzt u. dasselbe mit etwas Marmor vermischt (vgl. **90.** II. 86) 24—48 Stdn. lang auf 180—330° erhitzt. Dabei verwandelt sich ein Teil dieses neutralen Salzes in krystallisiertes basisches Salz. Mit dem Hydrat, $CuO.NO_5.6HO$, erhält man größere Krystalle. Die beste Temperatur ist 220—225°. Welches Hydrat man auch benutzt, das basische Salz hat immer die Zus. $3CuO.CuONO_5.HO$. (Cr. **111.** 38 bis 40. [7/7.*].) Sachsse.

Lucien Lévy, *Einwirkung von Titanchlorid auf Metalle.* Wird Titanchlorid über Silicium bei Weißglut geleitet, so erhält man kubische, stahlweiße u. sehr harte Krystalle. Man muß im H-Strome u. vor Feuchtigkeit geschützt, arbeiten. Bor u. verschiedene andere Metalle können ebenfalls angewandt werden, nur Eisen u. Antimon wirken nicht. Die bei dieser Rk. erhaltenen Krystalle sind schwierig angreifbar u. bestehen wahrscheinlich aus reinem Titan. Da dieselben immer dieselben sind, einerlei welches andere Metall man anwendet, so handelt es sich jedenfalls nicht um Legierungen. (Cr. **110.** 1368—70. [30/6.*].) Sachsse.

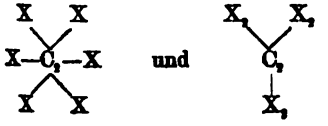
Organische Chemie.

Karl Auwers u. Victor Meyer, *Zur Stereochemie der Äthanderivate.* Vff. besprechen die neuen Isomerieverhältnisse bei den Benzilmonocarbonsäuren (**90.** II. 102), welche ebenso wie die Beobachtungen von Bethmann (**90.** II. 2) und v. Baeyer (**90.** II. 237) darauf hinweisen, daß in manchen Fällen die freier Drehbarkeit einfach miteinander gebundener C-Atome beschränkt ist. Daß trotz aufgehobener Drehbarkeit zuweilen zwei, zuweilen aber nur eine Verb. existiert, führen Vff. darauf zurück, daß ersteres nur stattfindet, wenn die Gruppen, welche z. B. im Benzil oder dessen Carbonsäuren mit den zentralen beiden C-Atomen verbunden sind, zwar gradweise verschiedenen, aber annähernd gleichstark positiven, bez. negativen Charakter haben. Im

I	II	III
$OC.C_6H_5$	$C_6H_5.CO$	$O.C.C_6H_5$
$C_6H_5.CO$	$O.C.C_6H_4.COOH$	$O.C.C_6H_4.COOH$

Benzil I ist die Negativität von O u. C_6H_5 sehr verschieden, demnach ist nur eine Gleichgewichtslage beständig, in seinen Carbonsäuren II, III ist das Phenyl durch den Eintritt des Carboxyls annähernd gleich negativ wie O geworden und zwei Formen sind beständig.

Völlig freie Rotation muß allerdings in einzelnen Fällen bestehen, sonst müßten von den hexasubstituierten Äthanen mindestens die beiden Formen:

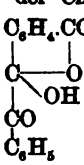


— diese Formeln in der Richtung der Linie zwischen den C-Atomen gesehen — vorkommen.

Graebe's Beweis für die Verschiedenheit beider Säuren scheint den Vf. noch der

Ergänzung fähig, da die Salze, aus denen die ursprünglichen Säuren wiedergewonnen werden können, nur in Lsg. untersucht wurden. In ähnlichem Falle — bei den o-Nitrophenylglyoxylhydrazonsäuren (**90**. II. 143) — war es möglich, aus den festen Pb-Salzen, die für sich äufserst leicht ineinander überführbaren Säuren wiederzugewinnen.

Die Existenz zweier Isomeren auch für die Tetrachlorbenzilcarbonsäuren zeigt, dafs der Charakter des Phenyls durch den Eintritt von Halogenen wenig geändert wird, für möglich, wenn auch für sehr wenig wahrscheinlich, halten es die Vff., dafs die farblose Benzilmonocarbonsäure überhaupt kein Benzilderivat ist, vielmehr die nebenstehende Formel besitzt. Über die Zulässigkeit dieser Formel könnte die Unters. der elektrischen Leitfähigkeit Aufschluſs geben. (B. **23**. 2079—83. 14/7. [3/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.



C. A. Bischoff u. **A. Tigerstedt**, *Über die Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf Propyl- und Isopropylmalonsäureester.* Während es unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelang, durch die Rk. zwischen Natrium, Isopropylmalonsäureester u. Bromisobuttersäureester zu einem dreibasischen Ester zu gelangen, sondern sich ein kompliziertes Gemenge niedriger u. teilweise sehr hochsiedender Öle bildet, konnte *Propylisobutenyltricarbonsäureester*, K_{764}. 300—301°, durch Zufügen von Propylmalonsäureester zu einer h. Lsg. von Na in 100 ccm A. u. Versetzen der Mischung mit α-Bromisobuttersäureester erhalten werden. Der Ester, von dem 17 bis 26% der theoretischen Ausbeute ziemlich rein erhalten wurden, ist ein gelbes Öl; bei der Verseifung wurde eine in farblosen Warzen krystallisierende dreibasische Säure, $C_{10}H_{16}O_6$, F. 167—168°, erhalten, die bei ihrem F. unter Abspaltung von CO_2 in die zweibasische Säure $C_9H_{16}O_4$ überging. Die zweibasische Säure erwies sich als ein Gemenge zweier geometrisch Isomeren, von denen die eine bei 101—102°, die andere bei 51—53° sd. Beide Säuren konnten ineinander übergeführt werden; sie gleichen in ihren Eigenschaften den Äthyldimethylbernsteinsäuren und sind als *Phenylmethylglutarsäuren*, $CH_3.CH_2.CH_2.\overset{H}{\underset{COOH}{C}}—CH_2—\overset{H}{\underset{COOH}{C}}—CH_3$, zu bezeichnen. (B. **23**. 1937—41. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff und **A. von Kuhlberg**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Benzylmethyl- und Benzyldimethylbernsteinsäuren.* Die von BISCHOFF u. MINTZ (**90**. I. 754) durch Verseifung von Benzylpropenyltricarbonsäureester erhaltene *Benzylmethylbernsteinsäure* konnte in zwei geometrisch isomere Säuren zerlegt werden, von denen die bei 138° schm. Mesosäure beim Kochen des Anhydrids mit W., die Parasäure, F. 159—160°, beim Erhitzen des Säuregemisches mit HCl auf 200—240° ausschliefslich entstehen.

Unter mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen, in der Absicht, eine möglichst gute Ausbeute zu erhalten, wurde der bei Einw. von *Benzylchlorid auf Natriumisobutenyltricarbonsäureester* entstehende Ester dargestellt u. verseift. Es entstanden dabei die sieben folgenden Säuren: *Isobutenyltricarbonsäure*, F. 147—149°, *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure*, F. 140°, *Dibenzylmalonsäure*, F. 165°, *Dibenzylessigsäure*, F. 85—87°, *Benzylmethylcarboxyglutarsäure*, F. 178°, *Benzylmethylglutarsäure*, F. 128—130°, und *Benzylbernsteinsäure*, F. 153—155°. Bei normalem Verlaufe des Prozesses hätten Benzylisobutenyltricarbonsäure u. Benzyldimethylbernsteinsäure entstehen müssen. (B. **23**. 1942—50. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff u. **P. Walden**, *Über die Leitvermögen der substituierten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.* In Fortführung der früheren Verss. (**89**. II. 438) haben die Vff. das Leitvermögen der substituierten Bernsteinsäuren u. Glutarsäuren

bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt u. stellen die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammen, in der K. den hundertfachen Wert der Dissociationskonstante bedeutet.

A. *Substituierte Bernsteinsäuren.*

	F.	K
Trimethylbernsteinsäure	105°	0,0054
N-Propyldimethylbernsteins.	51—53°	0,0054
N-Äthylmethylbernsteins.	62°	0,0057
H-Äthyldimethylbernsteins.	105°	0,0059
H-Propyldimethylbernsteins.	101—102°	0,0059
Benzyldimethylbernsteins.	128—130°	0,0059
Bernsteinsäure	180°	0,00665
as. Dimethylbernsteins.	140°	0,0080
Äthylbernsteins.	98°	0,0083
Methylbernsteins.	112°	0,0086
Benzylbernsteins.	161°	0,00905
Antidimethylbernsteins.	120°	0,0122
Paradimethylbernsteins.	194°	0,0190
Mesoäthylmethylbernsteins.	88°	0,0201
Paraäthylmethylbernsteins.	168,5°	0,0206
Parabenzylmethylbernsteins.	159—160°	0,0219
Paradiäthylbernsteins.	192°	0,0245
Mesobenzylmethylbernsteins.	137—138°	0,0247
Parabenzyläthylbernsteins.	154°	0,0262
Tetramethylbernsteins.	190—192°	0,0314
Antidiäthylbernsteins.	128°	0,0343
Mesobenzyläthylbernsteinsäure	123°	0,0414

Man kann die trisubstituierten Bernsteinsäuren auch als disubstituierte Glutarsäuren auffassen; dann ordnen sich dieselben in die Glutarsäurereihe folgendermaßen ein.

B. *Substituierte Glutarsäuren.*

	F.	K
Trimethylglutarsäure	97°	0,00352
Glutarsäure	97,5°	0,00475
α-symmetrische Dimethylglutarsäure	126—127°	0,0053
β-symmetrische Dimethylglutarsäure	102—103°	0,0055
Dimethylglutarsäure	99—101°	0,0054
Trimethylbernsteinsäure	105°	0,0054
α-Methylglutarsäure	76°	0,0054
N-Propyldimethylbernsteinsäure = Mesopropylmethylglutarsäure	51—53°	0,0054
α-sym. Diäthylglutarsäure	113—114°	0,0055
N-Äthyldimethylbernsteinsäure = Mesoäthylmethylglutarsäure	62°	0,0057
H-Äthyldimethylbernsteinsäure = Paraäthylmethylglutarsäure	105°	0,0059
H-Propyldimethylbernsteinsäure = Parapropylmethylglutarsäure	101—102°	0,0059
Benzyldimethylbernsteinsäure = Benzylmethylglutarsäure	128—130°	0,0059

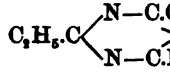
Die Veränderungen, welche K durch den Eintritt der verschiedensten Gruppen erleidet, sind bei den Glutarsäuren zu gering, als daß daraus Schlüsse auf deren Konstitution gezogen werden könnten. (B. **23**. 1950—58. 21/6. Riga.) Bodländer.

Louis Mourgues, *Hexachlorhydrine des Mannits.* Durch Einw. von Phosphorchlorid auf Mannit hat Bell (**79**. 548) das *Mannitotetrahydrin* erhalten. Verf. hat das Studium dieser Rk. wieder aufgenommen, ohne dieses Hydrin, dem Bell die Formel $C_6H_8Cl_4$ giebt, erhalten zu können. Die Prodd., welche sich bei der Rk. bilden, sind zahlreich und meist ölförmig, unter denselben befindet sich eine kleine

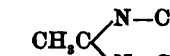
Menge eines krystallinischen Körpers, welcher das Hexachlorhydrin des Mannits $C_6H_8Cl_6$ darstellt. Dasselbe ist unl. in W., sll. in Ä., Bzl., Chlf., Ligroin etc., wl. in A., F. 137,5, wobei zum grofsen Teile Verflüchtigung eintritt, K. unter 0,03 m Druck bei 180—185°, D. 2,06, $[\alpha]_D$ + 18,32. Selbst konzentrierte Alkalien l. die Verb. beim Sieden nicht auf. Schwefelsäure l. in der Wärme, beim Erkalten fällt die Verb. wieder aus. Das Molekulargewicht nach RAOULT's Methode wurde zu 278 gefunden, berechnet nach $C_6H_8Cl_6$ 293. (Cr. **111**. 111—13. [15/7.*].) SACHSSE.

Camille Vincent u. Delachanal, *Hydrogenierung des Sorbins und Oxydation des Sorbits.* Sorbin läfst sich mittels Na-Amalgam leicht in Sorbit umwandeln. Durch Oxydation des Sorbits hofften Vff. Sorbin zu erhalten, erhielten indefs Glykose, von welcher zunächst unbestimmt bleibt, ob Dextrose oder Lävulose. (Cr. **111**. 51—53. [7/7.*].) SACHSSE.

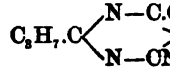
Reinhold Schwarze, *Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation von Nitrilen.* 6. Abhandlung. *Zur Kenntnis der Entstehung von Kyanalkinen.* Die Entstehung von Kyanalkinen aus Nitrilen u. Natriumalkoholaten ist nach den Unterss. des Vfs sowohl von der Natur der Nitrile als auch der Alkoholate abhängig, und zwar sind nur primäre Alkylcyanide einer solchen Polymerisation fähig, wobei die Rk. am günstigsten verläuft, wenn das betr. Alkoholat dasselbe Alkyl enthält, wie das Nitril. Es wurden folgende Körper dargestellt: 1. *Amidomethyldiäthylmiazin (Kyanäthin)*:



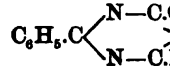
(F. 190°, rhombische Täfelchen oder schräg abgeschnittene Prismen, ll. in h. abs. A.), erhalten durch Erhitzen (130°, 3—4 Std.) von Natriumäthylat (7 g) mit Propionitril (17 g); 2. *Amidodimethylmiazin (Kyanmethin)*:



(F. 181°, farblose Prismen aus A. u. Bzl.), erhalten durch Erhitzen (140°, 3 Std.) von Acetonitril (6 g) u. Natriumäthylat (10 g); 3. *Amidoäthyldipropylmiazin (Kyanpropin)*:

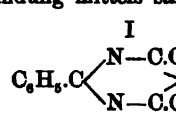


(F. 115°, prismatische Nadeln aus A.), erhalten aus Natriumäthylat u. Propylcyanid durch Erhitzen (170°), identisch mit dem von E. v. MEYER (**88**. 830) und WACHE (**89**. I. 624) dargestellten Kyanpropin; 4. Natriummethylat u. Acetonitril lieferten in 62%iger Ausbeute das oben beschriebene Amidodimethylmiazin (F. 181°); 5. Natriummethylat u. Propionitril ergaben in geringer Ausbeute Amidomethyldiäthylmiazin (F. 190° [s. o.]); 6. Natriumisobutylat u. Propionitril reagierten bei 190° unter Bildung von Amidomethyldiäthylmiazin (s. o.); 7. Natriumäthylat u. Isopropylcyanid polymerisierten sich nicht zu einem entsprechenden Kyanalkin; ebenso nicht Natriumphenolat u. Propionitril, so dafs Phenolate unfähig sind, die Umwandlung des Cyanäthyls u. daher auch jedenfalls die anderer Cyanide in Kyanalkine zu bewirken. Natriummethylat u. -äthylat polymerisieren auch Gemische eines primären und eines tertiären Nitriles, jedoch werden die hierbei entstehenden gemischten Kyanalkine leichter durch Einw. von Natrium auf jene Gemische erhalten. Gemischte Kyanalkine: 1. *Amidomethyldiphenylmiazin*:

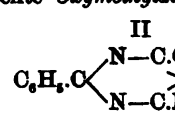


(F. 168°, rhombische Täfelchen aus A.), erhalten durch Einw. von Natriumäthylat, resp. Natrium auf ein Gemisch von Propionitril u. Benzonitril; das aus der Amidoverbindung mittels salpetriger Säure dargestellte *Oxymethyldiphenylmiazin* (I)

I

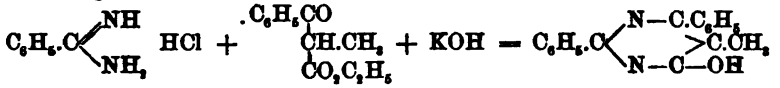


II



(F. 250°), krystallisiert in seideglänzenden Nadeln. 2. *Amidodiphenylmiazin* (II)

(F. 120—121°, rhombische Täfelchen aus A.), erhalten aus Natrium, Acetonitril und Benzonitril; *Oxydiphenylmiazin* (F. 281°, Nadeln). — Über den näheren Mechanismus der Rk. ist noch nichts bekannt u. werden mutmaſslich zuerst Natriumderivv. der Nitrile gebildet. Der direkte Beweis für die als wahrscheinlich erkannte Konstitution dieser Basen wurde durch die Synthese der zugehörigen Oxyverbb. auf dem von PINNER (Oxypyrimidine) vorgezeichneten Wege erbracht. So erhielt Vf. u. a. das Oxymethyldiphenylmiazin (F. 250° [s. o.]), aus salzsaurem Benzamidin (2,9 g) gelöst in A., methylbenzoylessigsaurem Äthyl (5 g) u. Kalilauge (13,6 ccm, 10% ig) nach der Gleichung:



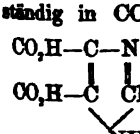
$$+ 2H_2O + KCl + C_2H_5OH.$$

(Jpr. [2.] **42**. 1—18. 11/6. [Oktober 89.] Leipzig. Lab. von E. v. MEYER.) WACHTER.

Maquenne, *Neue Derivate des β-Pyrazols*. Man weiſs, daſs gewisse Salpetersäureäther durch Alkalien nicht ohne vollständige Zers. verseift werden können, namentlich bei Ggw. von A. Vf. hat gezeigt, daſs z. B. der Nitroinosit mit alkoh. Kali K-Nitrit u. Oxydationsprodd. giebt. Da die Entstehung von Nitriten bei diesen Rkk. eine allgemeine Thatsache ist, so war zu vermuten, daſs die Salpetersäureäther die Neigung haben, sich unter dem Einflusse der Alkalien in isomere Salpetrigsäureäther zu verwandeln, Derivate eines ditertiären A., welcher die divalente Gruppe $C(OH)_2$ enthält. Eine solche Umwandlung ergiebt sich leicht aus der Umlagerung eines O-Atoms der Gruppe $CH(NO_3)$ zu $C(OH)(NO_2)$. Verseift man einen solchen Körper, so verliert der freiwerdende A. alsbald W. u. verwandelt sich in ein Keton. Um diese Anschauungen zu prüfen, suchte Vf. nach einer Behandlungsweise der Salpetersäureäther, welche in alk. Fl. ihre Spaltung in Nitrite u. Ketone beobachten läſst. Es gelingt dies, wenn man Ammoniak als Verseifungsmittel anwendet. Geht man z. B. aus von der Nitroweinsäure, die mit irgend einem Aldehyd versetzt ist, so erhält man unter dem Einflusse dieses Reagens β-Pyrazolverbb., die denen ganz ähnlich sind, welche sich unter denselben Verhältnissen mit freien α-Diketonen bilden.

Die Rk. vollzieht sich bei Behandlung einer wss. Lsg. von Nitroweinsäure mit der entsprechenden Menge Aldehyd und einem Überschusse von Ammoniak. Die Temperatur erhöht sich und in gewissen Fällen, z. B. mit gewöhnlichem Aldehyd scheidet sich in wenig Minuten eine krystallinische M. ab, welche aus dem Ammoniaksalz einer β-Pyrazoldicarbonsäure besteht. Versetzt man die abgekühlte Fl. mit HCl, so entwickelt sich salpetrige Säure, zum Zeichen, daſs sich die Nitroweinsäure wie der disalpetrige Äther der Dioxyweinsäure verhält. Übrigens verhält sich die Dioxyweinsäure in ähnlicher Weise, u. man erhält leicht dieselben Pyrazoldicarbonsäuren, wenn man ein Gemenge von Na-Dioxytartrat, Aldehyd u. überschüssigem NH_3 zum Sieden erhitzt.

β-Pyrazol-4,5-Dicarbonsäure, $C_5H_4N_2O_4$ wird erhalten durch Formaldehyd in ammoniakalischer Lsg., weiſses krystallinisches Pulver, in W. fast unl., die Salze mit Alkalien u. alk. Erden wl., jedoch krystallinisch. Durch trockene Destillation vollständig in CO_2 u. Glyoxalin (β-Pyrazol) $C_3H_4N_2$ übergehend, woraus in Übereinstimmung mit der Theorie die nebenstehende Strukturformel folgt. *Methyl-β-Pyrazol-4,5-dicarbonsäure*, $C_6H_6N_2O_4 + H_2O$, mit gewöhnlichem Aldehyd zu erhalten, wl., krystallinisch, fängt bei 130° an W. zu verlieren u. ist bei 170° wasserfrei. Die Salze sind meist wl. u. krystallisieren leicht. Durch Wärme wird die Verb. in Glyoxaläthylin, $C_4H_6N_2$ u. in CO_2 glatt gespalten. In derselben Weise hat Vf. noch die *Isobutylinglyoxalindicarbonsäure* u. *Phenylglyoxalindicarbonsäure* dar-



gestellt. Alle diese nach ihrer Konstitution zweibasischen Säuren geben nur Salze mit einem Atom Metall, weil offenbar der stark basische Pyrazolkern eine der sauren Funktionen des Prod. sättigt. Die basische Funktion desselben ist vollständig verdeckt, u. es ist daher unmöglich die Glyoxalindicarbonsäuren mit HCl zu verbinden oder ihre Platinsalze darzustellen. (Cr. **111**. 113—16. [15/7.*].) SACHSSE.

A. Wohl, *Zur Kenntnis der Kohlehydrate.* Für den zeitlichen Verlauf der Einw. verd. Säuren auf Rohrzucker gilt nach WILHELMY (1850) die Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = c(b-x),$$

worin die ursprünglich vorhandene Rohrzuckermenge mit b, die zur Zeit t bereits umgewandelte mit x u. die Konstante, die den Einfluſs der Versuchsbedingungen enthält, mit c bezeichnet ist. Diese u. andere Unterss. sind mit verd. Zuckerlsgg. bis zu etwa 30% angestellt, da sich ergab, daſs die gefundenen einfachen Gesetzmäſsigkeiten nur innerhalb dieser Grenzen angenähert u. nur für sehr verd. Zuckerlsgg. streng gelten, weil bei Anwendung höherer Konzentrationen Zerstörung des Zuckers eintritt. Verss. des Vf.s über die Inversion des Zuckers durch Flufssäure ergaben nun das unerwartete Resultat, daſs die Inversion in konzentrierterer Lsg. um so vollständiger war, je geringer die zur Inversion verwandten Säuremengen waren. Dieselbe Beobachtung gilt auch für andere Mineralsäuren u. für jede derselben giebt es eine sehr geringe, von den Versuchsbedingungen abhängige und zwischen engen Grenzen liegende Konzentration, in der sie Zucker noch in 80%iger Lsg. nahezu vollständig u. ohne Zers. invertieren. Für die stark invertierende HCl wird so die erforderliche Menge ganz aufserordentlich gering und man erhält durch Zusammenschmelzen von 80 Tln. Zucker mit 20 Tln. W., die 0,004 Tle. hydratfreie Salzsäure enthalten, bei einstündiger Digestion in sd. W. einen völlig farblosen Invertzucker, aus welchem sich beim Stehen am Lichte ein Teil der Dextrose krystallinisch ausscheidet.

Bei der Einw. von HCl auf konz. Zuckerlsgg. findet neben der vollständigen Inversion auch eine Kondensation des Invertzuckers statt, die im wesentlichen eine Wirkung des Erhitzens mit Säuren nicht des Erhitzens mit W. allein ist. Diese Kondensation des gebildeten Invertzuckers kann aber keine Kondensation zwischen Dextrose u. Lävulose, d. h. keine Rückbildung von Rohrzucker sein, sondern beruht im wesentlichen auf einer Kondensation der Lävulose, da diese allein unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen die gleichen Veränderungen erleidet, wie der Invertzucker. Die Lävulose geht unter der Einw. minimaler Säuremengen in konz. Lsg. in dextrinartige (lävulinartige) Prodd. über. Auch die Dextrose, die unter den für Lävulose geltenden Versuchsbedingungen nicht merkbar angegriffen wird, erleidet unter etwas abweichenden Bedingungen eine gleichartige Kondensation. Die hydrolytische Spaltung der Di- u. Polysaccharide ist somit nicht ein einfacher Vorgang erster Ordnung, sondern es tritt, neben der invertierenden Wirkung der Säure, die auf Spaltung höherer Komplexe in die einfachen Glykosen wirkt, auch eine revertierende Wirkung der Säure auf, welche die einfachen Glykosen in höhere Komplexe dextrinartiger Natur zurückverwandelt.

Da bei der Einw. der verd. Säuren auf die Kohlehydrate hydrolytische Spaltung u. Reversion nebeneinander verlaufen, so kann die Veränderung des Drehungs- u. des Reduktionsvermögens nicht als ein strenges Maſs für das Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung gelten, sondern stellt nur die Differenz der Wirkungen des Inversions- u. Reversionsprozesses dar. Da die Reversion mit der Konzentration der Zuckerlsg. zugleich stark abnimmt, wird ihr Einfluſs auf den beobachteten zeitlichen Verlauf der Inversion für verd. Zuckerlösungen sehr klein werden und dann das WILHELMY'sche Gesetz in ziemlicher Strenge Geltung haben.

Für die Verzuckerung der Stärke kann man nach den bei dem Rohrzucker gemachten Erfahrungen annehmen, daſs unter dem Einflusse der stärkeren Säure (½—1%ige Schwefelsäure), die zur hydrolytischen Spaltung der Stärke angewandt werden muſs, auch in verd. Lsg. bereits die Umwandlung durch Reversion begrenzt und somit scheinbar unvollständig gemacht wird. Das Experiment hat diese Vermutung durchaus bestätigt. Aus den Verss. von ALLIHN ergiebt sich, daſs mit fortschreitender Verzuckerung ein geringes Ansteigen der Polarisation bei gleichzeitiger Verminderung des Reduktionsvermögens stattfindet, u. die Rechnung zeigt, daſs die beobachtete Reduktionsverminderung der Glykose ausreicht, die Verzögerung und Unvollständigkeit der Verzuckerung der Stärke unter gleichen Versuchsbedingungen zu erklären.

Ebenso wie für die Unvollständigkeit der Verzuckerung der Stärke bietet die Erscheinung der Reversion der Glykose auch eine Erklärung für den technisch wichtigen Prozeſs der *Dextringewinnung*. Es kann nicht bezweifelt werden, daſs das käufliche Dextrin, zum teil aus durch Reversion gebildeten Dextrinen besteht. Auch die scheinbar unvollständige hydrolytische Spaltung des Inulins beruht ebenfalls auf Reversion u. die Reindarstellung der Lävulose bietet um so gröſsere Schwierigkeiten, je länger die Lsg. der Einw. der starken Säure ausgesetzt war, je mehr Reversionsprodukte also gebildet worden sind. Vf. giebt ein Verfahren an, welches ermöglicht, direkt u. leicht einen hoch konzentrierten, fast reinen Lävulosesirup zu erhalten, der durch einmaliges Umkrystallisieren in reichlicher Ausbeute chemisch reine Lävulose liefert. (B. **23**. 2084—2110. 14/7. [Juni] Berlin.) SACHSSE.

Oskar Hänle, *Über Honig, Vortrag gehalten am 9. Juli 1890 beim 16. Bienenzüchterkongreſs in Straſsburg i. E.* Während man früher allgemein annahm, daſs jeder echte Honig die Polarisationsebene des Lichtes nach links drehen müsse und daher jeder rechtsdrehende Honig als verfälscht zu beanstanden sei, hat Vf. Naturhonige, welche nach rechts drehen, aufgefunden. Auf Grund dieser Beobachtung hat Vf. die Naturhonige in zwei Klassen eingeteilt: 1. in *Blütenhonige*, die alle die Polarisationsebene nach links drehen u. 2. in *Koniferenhonige*, die alle die Polarisationsebene nach rechts drehen. Zur Erkennung von verfälschtem Honig wandte Vf. mit gutem Erfolge die Dialyse vor der Polarisation an u. fand, daſs 1. ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisationsebene nach rechts dreht, mit Stärkesirup verfälscht ist; 2. ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisationsebene nicht nach rechts dreht, ist nicht mit Stärkesirup verfälscht. Reine Blüten- u. Tannenhonige wurden dialysiert (16—24 Stunden); bei ersteren war die Polarisation des auf dem Dialysator zurückgel. Rückstandes stets = 0, auch die mit Tierkohle entfärbte, 16 Stdn. dialysierte Lsg. von reinen Tannenhonigen war, ebenso wie der auf ein geringes Vol. eingedampfte Rückstand, optisch inaktiv. — Vf. fordert ein Kunsthoniggesetz, analog dem Kunstbuttergesetz, zum Schutze der Bienenzüchterei. (PZtg. **35**. 441—42. Straſsburg i. E. Lab. d. Els.-Lthr. Bienenzüchterverein.) HEFELMANN.

Arthur R. Ling, *Raffinose, Melitose oder Melitriose.* Verf. giebt ein Resumé über die von SCHEIBLER und MITTELMEIER angestellten Untersuchungen über die Konstitution der Raffinose u. ihrer Inversionsprodd. (vergl. SCHEIBLER u. MITTELMEIER **89**. II. 557; **90**. I. 110; **90**. II. 96). (ChN. **62**. 15—17.) BODLÄNDER.

A. Haller, *Synthesen mittels Cyanessigäthers.* Vf. hat früher gezeigt, daſs die Cyanessigäther mit Na-Alkoholat Na-Derivate geben, welche sich leicht umsetzen. Behandelt man dieselben mit Chlorcyan, so erhält man *Dicyanessigäther*:

$$CHNa\langle\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix} + CNCl = CH\langle\begin{matrix}CN\\CO_2R.\\CN\end{matrix}$$

In dem Maſse, wie sich die Dicyanessigäther bilden, reagieren sie auf den noch unveränderten Na-Äther und geben Na-Derivate:

$$CH\begin{cases}CN\\CO_2R\\CN\end{cases} + CHNa<\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix} = CNa\begin{cases}CN\\CO_2R\\CN\end{cases} + CH_2<\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix}.$$

Es wird also nur die Hälfte des angewandten Monocyanessigäthers umgewandelt. Verf. beschreibt genauer den *Dicyanessigäthyläther*, $CH(CN)_2.CO_2C_2H_5$, welcher eine sehr energische Säure ist und mit Basen gut charakterisierte Salze liefert. Das Na-Salz krystallisiert u. ist in A. u. W. sll. Die Lagg. fällen Eisenoxydsalze nicht, färben sie aber schwachrot. Das Ag-Salz, weiſs, in k. A. u. W. unl., in sd. A. und W. l. Das Na- u. Ag-Salz sind wasserfrei. Das Cu-Salz ist $(C[CN]_2CO_2.C_2H_5)_2Cu + 3H_2O$, rötlich gelber in k. W. unl. Nd.

Dicyanessigmethyläther, $CH(CN)_2CO_2CH_3$. Die Bildung desselben ist immer gleichzeitig von der Bild. eines anderen Körpers begleitet, dessen Formel $C_8H_8N_2O_3$ ist, auf welchen Vf. zurückkommen wird. Vf. beschreibt von dem Methyläther das Na- und das Ag-Salz, beide wasserfrei. (Cr. **111**. 53—56. [7/7.*].) SACHSE.

F. Herrmann, *Zur Frage der Konfiguration des Benzol- und Hexamethylenmolekülś*. Vf. findet, daſs seine Auffassung des Hexamethylens (**88**. 1060) mit der von SACHSE (**90**. II. 90) übereinstimmt, insofern die Diagramme beider Konfigurationen — diese Begriffe in der Definition MAXWELL's zu verstehen — gleiche Symmetrieverhältnisse zeigen. Die bestehende Verschiedenheit bedingt nach SACHSE isomere Verbb. bei Monosubstitutionsderivaten die bisher nicht aufgefunden sind. (B. **23**. 2060—62. 14/7. [3/7.] Frankfurt a. M.) WAGNER.

A. Smolka, *Konstitution einiger Derivate des Cyanamids*. Unter diesen Derivaten versteht Vf. Verbb., welche sich zum Teil vom Cyan, resp. Cyanamid, zum Teil vom Harnstoff, resp. der Kohlensäure ableiten. Unter den vielen Körpern, welche hierher zu zählen sind, hat man zwei Hauptklassen zu unterscheiden: 1. Wahre Cyanverbb. und 2. Additionsprodd. dieser Cyanide. Das Cyanamid gehört in die 1. Klasse, der durch Addition von W. zum Cyanamid entstandene Harnstoff ist ein Repräsentant der anderen Gruppe dieser Verbb. Die wahren Cyanverbb. sind besonders dadurch charakterisiert, daſs sie H, H_2O, H_2S und NH_3 addieren können. Die Prodd., welche bei solchen Additionsreaktionen erhalten wurden, sind keine Cyanide mehr, sondern enthalten die Amidogruppe. Selbstverständlich können diese durch Addition von H, H_2O, H_2S u. NH_3 aus Cyaniden entstandenen Amide nichts weiter addieren, da sie die dazu befähigte Cyangruppe nicht mehr enthalten.

A. *Cyanverbindungen*. 1. *Dicyandiamid*, $C_2H_4N_4$. Verf. entscheidet sich hier unter den verschiedenen aufgestellten Formeln für die Auffassung als Cyanguanidin, $(CN)NH.CNH.NH_2$ (BAMBERGER und RATHKE), wofür namentlich folgende Rkk. sprechen: a. Mit nascierendem H liefert das Dicyandiamid neben NH_3 noch Methylamin. b. Mit W. geht es in Dicyandiamidin über, welches Guanylharnstoff, $NH_2.CHN.NH.CO.NH_2$, ist. Das Dicyandiamid verhält sich dabei wie ein Cyanid, weil Cyanid unter Aufnahme von W. Säureamide bilden. c. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Amidodicyansäure. d. H_2S addiert sich mit Dicyandiamid zu Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff). e. Das Cyanamid polymerisiert sich sehr leicht zu Dicyandiamid. f. Thiodicyandiamidin bildet beim Entschwefeln Dicyandiamid. g. Durch Addition von Sulfocyansäure und Kohlensäure zu Dicyandiamid entstehen Thiammelin u. Melanurensäure.

2. *Amidodicyansäure oder Carbamincyamid*, $C_2H_2N_2O$. Wenn man das Dicyandiamid für ein Cyanguanidin auffaſst, so ist man nach den Bildungsweisen u. dem Verhalten der Amidodicyansäure gezwungen, dieselbe für Cyanharnstoff, $(CN)NH.CO.NH_2$, anzusehen. 3. *Thiocarbamincyamid*, $C_2H_3N_3S$. Ist die Amidodicyansäure

ein Cyanharnstoff, dann muſs auch der Thiocarbamincyamid ein Cyanthioharnstoff, $(CN)CH.CS.NH_2$, sein.

B. *Additionsprodukte der Cyanverbindungen.* Die Additionsprodd. der obigen Verbb. bilden hinsichtlich der Atomlagerung offene Ketten und enthalten so viele C-Atome als ihre Muttersubstanzen. Hierher sind zu rechnen: Die Additionsprodd. des Cyanamids (Guanidin, Harnstoff, Thioharnstoff) u. die Diderivate dieser Verbb.: Diguanid, Guanylharnstoff u. die Biurete. Die ersteren, bloſs ein C-Atom enthaltenden Verbb. nennt Vf. kurz *Urets*, die letzteren dagegen *Biurete*. I. *Urets*. Es sind Additionsprodd. des Cyanamids mit N_2H_2, H_2O und H_2S, nämlich Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff. II. *Biurete* sind Additionsprodd. von Cyanharnstoff, Cyanthioharnstoff und Cyanguanidin mit H_2O, H_2S u. NH_3. III. *Triurete*. Vom Cyanguanidin, Cyanharnstoff u. Cyanthioharnstoff leiten sich noch andere Additionsprodd. ab. Diese drei Cyanide können sich mit Ureten u. mit Cyanamid addieren, wodurch offne Ketten mit drei C-Atomen entstehen sollten. Solche offene Ketten schlieſsen sich jedoch unter Austritt von NH_3 zu sechsgliedrigen Ringen, wodurch mit den Cyanurderivaten isomere Verbb. entstehen, die Vf. als *Triurete* bezeichnet. Hierzu sind zu rechnen Melamin, Ammelin, Melanurensäure und Cyanursäure.

1. *Melamin*, $C_3H_6N_6$. Nach den Verss. des Vf's. entsteht diese Verb. aus Diguanid und Guanidin. Hätte das Melamin eine analoge Konstitution mit dem Dicyandiamid, so müſste ersteres auch Additionsreaktionen fähig sein, was nach des Vf's. Verss. nicht der Fall ist, u. es muſs daher eine verschiedene Konstitution des Dicyandiamids u. Melamins gefolgert werden. Vf. sieht in dem Melamin mit Hinweis auf die Konstitution des Ammelins, Ammelids u. der Cyanursäure, welche mit dem Melamin eine genetische Reihe bilden, ein Tricyanid von nebenstehender Formel. 2. *Ammelin*, $C_3H_5N_5O$. Vf. hat früher (**90**. II. 587. 900) dargethan, daſs dem aus Dicyandiamid und Diguanid dargestellten Ammelin sowie dem Phenylammelin die Isostruktur zukommt. Vom Harnstoff ist es bekannt, daſs er sich mit Amiden zu substituierten Harnstoffen verbinden kann. Verf. fast nun die Einw. von Harnstoff auf Dicyandiamid und Diguanid in ähnlichem Sinne auf. Das Diguanid hat zwei Amidogruppen, repräsentiert also gleichsam zwei Amide u. kann beide Amidogruppen des Harnstoffes substituieren, das Resultat ist Diguanylharnstoff, d. h. Ammelin. 3. *Melanurensäure oder Ammelid*, $C_3H_4N_4O_2$. Nach Verss. des Vf's. entsteht Ammelid aus Dicyandiamidin u. Harnstoff, woraus derselbe folgert, daſs dasselbe ein Guanylharnstoffderivat des Harnstoffes ist, sowie das Ammelin ein Harnstoffabkömmling des Diguanids ist. 4. *Cyanursäure*, $C_3H_3N_3O_3$. Vf. hält dieselbe für eine Imid- oder Isoverb. und sieht sie für ein Triuret an, welches aus drei Molekülen Harnstoff unter Austritt von Ammoniak gerade so entsteht, wie Biuret aus 2 Mol. Harnstoff. (MCh. **11**. 179—219. Mai. [16/5.] Bielitz. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) SACHSSE.

Eug. Bamberger, *Synthesen des Ammelins und der Cyanursäure.* Das Dicyandiamid wird entweder als ringförmige Verb.:

$$NH_2.C<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C.NH_2 \quad \left(\text{tautomer mit } NH:C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C:NH\right)$$

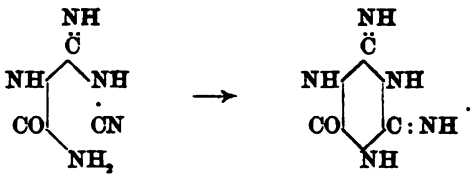
oder als Cyanguanidin, $NH:C<\begin{matrix}NH_2\\NH(CN)\end{matrix}$, betrachtet. Nimmt man letzteres an, so wird ebenso, wie aus Cyansäure und Guanidin nach:

$$NH:C<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CONH = NH:C<\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$$

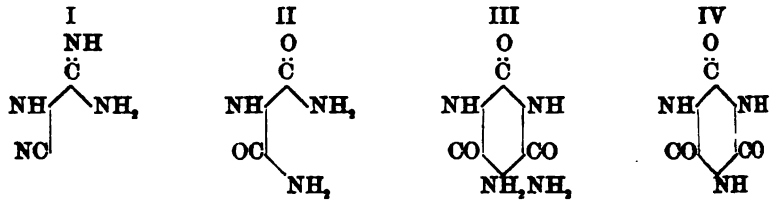
Guanylharnstoff entsteht, auch aus Dicyandiamid und Cyansäure ein cyanierter Guanylharnstoff entstehen:

$$NH:C<^{NH_2}_{NH.CN} + CONH \rightarrow NH:C<^{NH.CN}_{NH.CO.NH_2}$$

Unterliegt diese Verb. spontaner Ringbildung, so muſs Ammelin entstehen:



Thatsächlich konnte sowohl aus Urethan, als aus Kaliumcyanat mit Dicyandiamid Ammelin gewonnen werden (vgl. auch **90.** I. 146). Die Formeln für Dicyandiamid I und Biuret II bieten eine gewisse Analogie:



Trat auch hier in die eine Amidgruppe die Cyansäure ein, so konnte Verb. III entstehen und diese durch freiwillige NH_3-Abspaltung in IV, nämlich Cyanursäure übergehen. Der Versuch hat diese Annahmen bestätigt. Urethan mit Biuret auf 160—170° erhitzt (2 Std.) liefert Cyanursäure, ebenso Kaliumcyanat mit Biuret bei 130°. (B. **22.** 1856—69. 14/7. [28/6. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

J. U. Nef, *Über tautomere Körper.* (A. **258.** 261—318. — C. **90.** II. 233.) ARENDT.

L. Hugounenq, *Chlorderivate des Phenols und Anisols.* (An. [6.] **20.** 504—74. — C. **90.** I. 390. 965.) ARENDT.

C. Loring Jackson u. **G. T. Hartshorn**, *Über die sogenannte Anilintrisulfosäure.* Die auf Grund einer Kalibestimmung im Kaliumsalz in die Litteratur (B. 1178) eingeführte Substanz existiert nicht. Es lag Sulfanilsäure vor, deren Kaliumsalz etwa ebensoviel, 18,52% K enthält, als das sekundäre Salz der Trisulfosäure $[C_6H_3(NH_2).(SO_3H)(SO_3K)_2$ mit 19,11% K]. (B. **23.** 2143. 28/7. [14/6.].) WAGNER.

A. Hantzsch, *Über stereochemische Isomerie asymmetrischer Monoxime.* Veranlaſst durch die Mitteilung von AUWERS u. MEYER (S. 311) teilt Vf. kurz folgendes mit. Auch vom p-Tolylphenylketon bestehen zwei stereochemische Isomere, wahrscheinlich auch bei den Oximen der Phenylglyoxylsäure, des Phenylthienylketons u. der Thienylglyoxylsäure. Hiernach verlieren die Benzaldoxime ihre isolierte Stellung, die Ursache ihrer Isomerie darf nicht im Aldehydwasserstoff gesucht werden. Ebensowenig wird man die Ursache der Isomerie der Benziloxime in besonderen Rotationsverhältnissen der Gruppe C—C suchen, sondern gleichfalls in der asymmetrischen Lagerung der Gruppen zum Stickstoffatom.

Vom Acetophenon u. von der Brenztraubensäure sind isomere Oxime bis jetzt nicht darstellbar, es ist noch nicht bekannt, welche Lagerungsverhältnisse auf das Auftreten dieser Isomerie von Einfluſs sind. Jedenfalls dürfte sie in bestimmten räumlichen Konfigurationen begründet sein. Einen ungünstigen Einfluſs scheint die Methylgruppe u. wahrscheinlich deren Homologen zu üben, wenn sie mit der Oximidogruppe z. B. zu $\overset{X}{CH_2}>C:NOH$ verbunden ist. Dieser Einfluſs wird weiter untersucht werden. (B. **23.** 2322—25. 28/7. [7/7.] Zürich.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Die stereochemisch isomeren Oxime des p-Tolylphenylketons.* AUWERS (**90.** I. 587) hat nur ein Oxim erhalten, es bilden sich indessen deren zwei,

welche durch fraktionierte Fällung der Eg.-Lsg. des Rohproduktes mit W. getrennt werden. Das eine ist von AUWERS beschrieben. Das andere, *β-p-Tolylphenylketoxim*, $C_{14}H_{13}ON$, Nadeln, F. 115—116°, ist im allgemeinen leichter l. als die *α*-Verb. Die *α*-Verb. geht bei Digestion mit Hydroxylaminchlorhydrat in wss. alkoh. Lsg. bei 140° in die *β*-Verb. über, Umwandlung in umgekehrter Richtung ist noch nicht erfolgt. Die aus den Oximen gewonnenen Benzyläther geben bei der Spaltung mit HJ beide Benzyljodid, sind also beide Sauerstoffäther. Hierdurch wird wieder ein schwerwiegender Beweis für die Strukturidentität erbracht, Isomerie nach Art der von BECKMANN für die Benzaldoxime angenommenen, ist für die Ä. ausgeschlossen.

Der Benzyläther des *α*-Oxims $C_{21}H_{19}NO$ entsteht beim Stehen des Oxims mit, $NaOC_2H_5$, C_7H_7Cl u. etwas A., Prismen, aus w. A., F. 85°, sll. in Ä., swl. in A.; der Ä. des *β*-Oxims bildet sich schwieriger, Nädelchen, aus A. oder Ä., F. 45—47°, wl. in A., wird durch HCl nicht in *α*-Äther umgewandelt, wohl aber unter noch festzustellenden Bedingungen, z. B. Kochen des rohen, benzylchloridhaltigen Ä. mit W. (B. **23**. 2325—32. 28/7. [14/7.] Zürich.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Vorläufige Mitteilung über stereochemisch isomere Oxime des Phenylthienylketons und der Phenylglyoxylsäure.* Die genannten Oxime kommen in zwei stereochemisch isomeren Formen vor, untersucht werden auf Oximbildung die Amide der Phenylglyoxylsäure, die Benzoylbenzoësäuren u. die nicht an p-Stelle substituierten Derivate des Benzophenonmonoxims. (B. **23**. 2332—33. 28/7. [7/7.].) WAGNER.

Alfred Werner, *Über ein zweites Benzoinmonoxim.* Auch das Benzoin, $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$, liefert zwei Oxime, zur Darst. der zweiten, labilen Form muſs bei gewöhnlicher Temperatur oximirt werden.

β-Benzoinmonoxim, Nädelchen, F. 98—99°, wird durch alkoh. HCl gespalten, durch Kochen mit A. in *α*-Oxim verwandelt. Zur Darst. wird Benzoin durch rasche Abscheid. aus h. A. fein verteilt, mit 3 Tln. W. verd., mit der Lsg. von 1 Mol. mit Na_2CO_3 neutralisiertem Hydroxylaminchlorhydrat u. 1 Mol. NaOH versetzt. Nach 2—3 Tagen wird mit Essigsäure angesäuert, nach dem Erstarren der zuerst milchigen Abscheid. (erst nach 1—2 Tagen) mit Ä. überschichtet (*α*-Oxim bleibt zurück) und mehrmals aus A. durch W. gefällt. (B. **23**. 2333—36. 28/7. [2/7.].) WAGNER.

Alfred Werner, *Über zwei stereochemisch isomere Derivate des Furfuraldoxims.* Es war nicht möglich ein isomeres Furfuraldoxim darzustellen. Bei der Benzylierung entsteht ein dem BECKMANN'schen Isobenzaldoximbenzyläther entsprechender Stickstoffäther, $C_4H_3O.CH{=}N.C_7H_7$, Blättchen, F. 88°, der auch aus Furfurol u. *β*-Benzylhydroxylamin erhalten wird. Der Äther geht durch folgeweise Behandlung mit äth. HCl u. wss. Sodalösung in eine isomere Verb. Nadeln aus Ä., F. 65°, über, die spontan nach 24—48 Stunden in die bei 88° schm. Verb. sich zurückverwandeln. Vf. hält die Verbb. für geometrisch isomer im Sinne folgender Formeln:

(B. **23**. 2336—39. 28/7. [9/7.] Zürich.) WAGNER.

Karl Auwers u. **Victor Meyer**, *Über die isomeren Oxime unsymmetrischer Ketone und die Konfiguration des Hydroxylamins.* Nach ihren eigenen Verss. (**90**. I. 311) u. denen von HANTZSCH u. WERNER (siehe vorstehend) geben Vff. zu, daſs ihre Hypothese über räumliche Isomerie der Oxime (**88**. 596) aufzugeben ist. Die Ursache der Isomerie sehen sie aber nicht wie HANTZSCH u. WERNER (**90**. I. 370) in der Asymmetrie des Stickstoffatoms, sondern in einer räumlichen Isomerie des Hydroxylamins. Sämtliche bisher beobachteten Isomerien beim Stickstoff betreffen Hydroxylamin-

UNIVERSITY

derivate u. es glauben die Vff., daſs in diesen Isomerie nach folgenden Formeln möglich ist. $\overset{a}{b}\!>\!C:NO\overset{H}{}$ $\overset{a}{b}\!>\!C:NO.\overset{H}{}$ HANTZSCH und WERNER formulieren solche Verbindungen:

$\overset{a}{b}\!>\!C:N\overset{}{\underset{OH}{}}$ $\overset{a}{b}\!>\!C:N\overset{OH}{}$, sehen also den Grund der Isomerie in der durch die asymmetrische Konfiguration des Stickstoffatoms bedingten jeweilig verschiedenen Lage des Hydroxyls zu den Substituenten a u. b. Dagegen nehmen die Vff. nur für das Wasserstoffatom verschiedene Lage an. Hierbei wird vorausgesetzt, daſs das Wasserstoffatom, sowohl vom Stickstoff als vom Wasserstoff, angezogen wird u. sich deshalb nicht wie nach der Formel $\overset{H}{H}\!>\!N—O—H$ in gröſster Entfernung vom Stickstoff befindet. Experimentelle Bestätigung ihrer Ansicht hoffen die Vff. bei solchen Verbb., welche den Oximen ähnlich konstituiert sind, z. B. der Verb.: $C_6H_5—\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{N}{||}}{C}}—C_6H_5$ deren asymmetrische Derivate z. B.: $C_6H_5—\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{N}{||}}{C}}—C_6H_4R$ keine isomeren liefern dürfen. Die Existenz derselben wäre eine Bestätigung der Ansichten von HANTZSCH u. WERNER, das Fehlen würde allerdings kein durchschlagendes Argument gegen sie sein. (B. **23**. 2403—9. 28/7. [17/7.] Heidelberg, Univ.-Lab.) WAGNER.

Peter Klason, *Über Senfölessigsäure und Thiohydantoïn.* Nach CLAUS und NEUHÖFFER soll sich bei Einw. von Bromäthyl auf Sulfohydantoïn aufser anderen Produkten Senfölessigsäure bilden. Vf. fand, daſs diese Rk. in anderem Sinne verläuft u. zwar, wie folgt: Der beim Umsatze des Bromäthyls mit A. gebildete HBr hydriert das Thiohydantoïn zu NH_3 u. Senfölessigsäure u. diese wieder zu Thioglykolsäure, CO_2 u. NH_3.

Senfölessigsaures Äthyl, $CSNCH_2.COOC_2H_5$, entsteht durch Einw. von Thiophosgen auf Glykokoläther:

$$CSCl_2 + 3NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 = 2HClNH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + CSN.CH_2.COO.C_2H_5.$$

$CSCl_2$ wird mit Ä. verd. u. tropfenweise unter Kühlen mit Glykokoläther, in Ä. gel., versetzt, vom salzsauren Glykokoläther abfiltriert, darauf wird abdestilliert, der unreine Senfölessigäther mit Wasserdampf destilliert, im Destillat mit Ä. extrahiert u. im Vakuum destilliert. Farblose, ziemlich dicke Fl. von schwachem Senfgeruche, $K_{12\,mm}.110^0$, $D_4^{18}.1{,}1649$.

Thiohydantoïn wurde durch Einw. von gleichen Mol. salzsaurem Glykokoläther u. trockenem Rhodankalium bei 140—150° erhalten. Die Schmelze wird mit W. gel., HCl zugesetzt u. eingedampft. Die Zus. ist $CS\!<\!\overset{NHCH_2}{\underset{NHCO}{|}}$. Mit $Ba(OH)_2$ erhitzt, liefert dasselbe die *Thiohydantoïnsäure*, $C_3H_6N_2SO_2$, prachtvolle, farblose, in k. W. swl. Prismen, deren Lsg. mit HgO zu *Hydantoïnsäure* entschwefelt wird. *Hydantoïnsäureäthyläther* entsteht, wie Thiohydantoïn, wenn man anstatt des Kaliumthiocyanats Kaliumcyanat verwendet, u. bildet schöne, in h. W. ziemlich ll. Prismen. F. 138,5°. (Öfv. kongl. Vet.-Ak. 1890. 87; ChZ. **14**. Rep. 200.) HEFELMANN.

B. Kühn u. **M. Landau**, *Über das β-Dinaphtylharnstoffchlorid und den β-Tetranaphtylharnstoff.* Zu KYM's Mitteil. (**90**. II. 101) bemerken Vff., daſs sie ihr Verfahren zur Darst. von β-Dinaphtylharnstoffchlorid für besser halten. Den β-Tetranaphtylharnstoff stellen sie jetzt bei Temperaturen unter 180° dar u. finden nur F. 287—288° statt 167—169° (**90**. I. 764, KYM fand **90**. II. 101 F. 294—295°.) (B. **23**. 2161—62. 28/7. [12/7.] Berlin. KÜHN's Lab.) WAGNER.

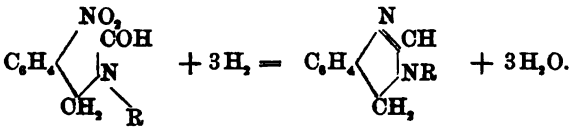
H. Schiff u. **A. Vanni**, *Untersuchungen über Verbindungen des Benzidins.* (A. **258**. 363—80. — C. **90**. I. 941.) ARENDT.

J. Bechhold, *Über Carbazoldisulfosäure.* Reine Carbazoldisulfosäure, Nadeln, wird aus dem K-Salz, $C_{12}H_7NS_2O_6K_2$, durch H_2SiFl_6 oder H_2PtCl_6 erhalten, das Kaliumsalz erhält man aus der rohen Säure durch Schütteln der wss. Lsg. mit 3%ig. $KMnO_4$-Lsg. Die rohe Säure liefert mit 2 Mol. Resorcin bei 200° einen Farbstoff der dem analog aus Phenanthrendisulfosäure erhaltenen (H. II. 197) ähnlich ist. Das K-Salz wird beim Erhitzen mit HCl auf 200° in Carbazol etc. gespalten. (B. **23**. 2144—46. 28/7. [5/7.] Frankfurt a. M.) WAGNER.

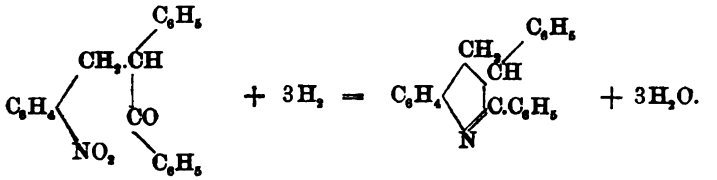
P. Walden u. **A. Kernbaum**, *Über die Isomerieverhältnisse in der Stilbengruppe.* BISCHOFF hatte für das o-Dinitrostilben die Existenz zweier Isomeren nachgewiesen (**88**. 1180). Auch vom *p-Dinitrostilben* giebt es zwei geometrische Isomere. Das eine bildet hellgelbe Nadeln, hat F. 280—285°, ist ll. in h. Eg., Nitrobenzol, Anilin, Aceton, Phenol, Valeriansäure und Äthylenbromid, wl. in A., Ä., Chlf., Bzl. Das zweite p-Dinitrostilben, F. 210—216°, krystallisiert aus Chlf. in stark rötlich gelben Krystallen und ist schwerer l. in Ä., A., PAe., leichter l. in Aceton, Bzl., Chlf. (B. **23**. 1958—61. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

M. Buddeberg, *Beiträge zur Kenntnis der Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoin und Benzylcyanid. Eine neue Synthese substituierter Chinoline.* Im Desoxybenzoin u. Benzylcyanid kann bekanntlich das eine Methylenwasserstoffatom leicht durch Radikale vertreten werden, das andere beim Desoxybenzoin bis jetzt überhaupt nicht, beim Benzylcyanid (ROSSOLYMO **89**. II. 78) nur, wenn Radikale mit niedrigem Molekulargewichte oder stark saure Radikale für das erste Wasserstoffatom eingetreten sind. In Übereinstimmung mit diesen Befunden gelang Vf. die Darst. von Allyldesoxybenzoin, Allyl- u. Diallylbenzylcyanid, von o- u. p-Nitrobenzyldesoxybenzoin, nicht aber von Diallyl- u. Dinitrobenzyldesoxybenzoin. o-Nitrobenzylbenzylcyanid konnte noch nicht erhalten werden, bei den Verss. entstand o-Dinitrostilben (**88**. 1180, BISCHOFF).

PAAL u. BUSCH (**89**. II. 977) haben die Darst. von Chinazolinderivv. beschrieben, welche aus den Einwirkungsprodd. von o-Nitrobenzylchlorid auf die Na-Verbb. formylierter aromatischer Basen durch Reduktion entstehen, also z. B.:



Nach Analogie konnte durch Red. von o-Nitrobenzyldesoxybenzoin das Dihydro-α-β-diphenylchinolin entstehen:



Es entsteht aber Diphenylchinolin, wie ja öfters bei solchen Synthesen statt der hydrierten Basen die ungesättigten Verbb. gebildet werden. p-Nitrobenzyldesoxybenzoin liefert bei der Reduktion p-Amidobenzyldesoxybenzoin.

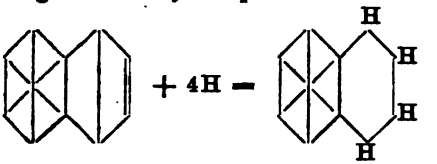
Allyldesoxybenzoin, $C_{17}H_{16}O$, Öl, K. 335—337°; *Allylbenzylcyanid*, $C_{11}H_{11}N$, Öl, K. 260—270°; *o-Nitrobenzyldesoxybenzoin*, $C_{21}O_3H_{17}N$, Nadeln aus A., F. 100—102°,

ll. in A., Ä., Eg.; *p-Nitrobenzyldesoxybenzoin*, $C_{21}O_3H_{17}N$, Nadeln aus A., F. bis 112°, weniger l. in A., als die o-Verb.; *Diphenylchinolin*, $C_{21}H_{15}N$, stark brechende Krystalle aus A., F. 95—96°, K. ca. 420°; l. in A., Ä., Eg., Chlf., CS_2, $(C_{21}H_{14}N)_2H_2PtCl_6$, orangegelbes Pulver, swl. in A. u. W., besser in HCl l. A.; *p-Amidobenzyldesoxybenzoin*, $C_{21}H_{19}N$, Nadeln aus A., F. 140—141°, ll., $C_{21}H_{19}N$, HCl, Nädelchen aus A., sll. in A., wird beim Kochen mit W. zers. (B. 22. bis 2078. 14/7. [2/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

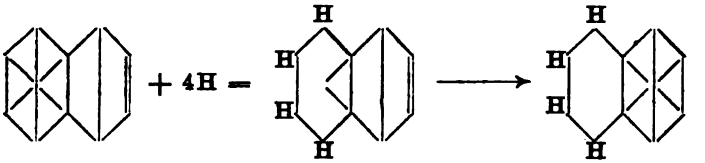
E. Léger, *Verbindungen des Camphers mit Phenolen und Phenolderivaten.* In den Unterss. des Vf.s bildet der Campher mit den Phenolen wirkliche Verbb., w man wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit bisher für Gemenge angesehen hat. bereitet dieselben, indem man in verschliefsbaren Kolben die beiden Substanz theoretischen Mengen zusammenschmilzt. *Monocampherphenol*, $C_{12}H_8O_2.C_{20}H_{16}O_2$, farblose Fl., welche erst bei —23° krystallinisch erstarrt, D_0.1,0205, $[\alpha]_D + 20°$, d W. zersetzbar. *Hemicampherphenol*, $2C_{12}H_8O_2.C_{20}H_{16}O_2$, farblose Fl., die bei —50° fest wird, D_0.1,04, $[\alpha]_D + 10{,}5$, verbindet sich mit 1 Äq. Campher zu der vor Verb., setzt man aber 1 Äq. Phenol hinzu, so l. sich dieses nur, u. die auf — abgekühlte Fl. trennt sich in Phenol u. Hemicampherphenol. *Monocampherresorc* $C_{12}H_8O_4.C_{20}H_{16}O_2$, krystallisiert in grofsen rechtwinkeligen dünnen Blättchen, die $+29°$ schm. u. lange überschmolzen bleiben, $[\alpha]_D + 22{,}5°$, hygroskopisch, durch zersetzbar. *Dicampherresorcin*, $C_{12}H_8O_4.2C_{20}H_{16}O_2$, farblose Fl., welche bei 0° hexagonale Krystalle giebt. D^{15}.1,0366, $[\alpha]_D + 25{,}9$. *α-Naphtolcampher*, $C_{20}H_{16}O_2$, leicht gefärbter Sirup, bei —16° nicht fest. D_0.1,0327, $[\alpha]_D + 10{,}5$, d W. zersetzbar. *β-Naphtolcampher*, $3C_{20}H_8O_2.5C_{20}H_{16}O_2$, flüssig, D_0.1,0396, $[\alpha]_D$ 22,5. *Salicylsäurecampher*, $C_{14}H_6O_6.2C_{20}H_{16}O_2$, bildet eine seifenähnliche M., dem Mikroskop aus langen, feinen Nadeln bestehend. F. 60°, $[\alpha]_D + 27{,}3$, durch sd. W. nur teilweise zersetzbar. *Camphersalol* scheint eine Verb. zu sein, wohl Vf. die Zus. nicht genau bestimmen konnte. Man erhält es durch Zusam schmelzen äquivalenter Mengen beider Verbb. Farblose Fl., die bei +7° fest w Salol kann in Camphersalol krystallisiren. Vf. macht Angaben über die Kry form nach Messungen von WYROUBOFF. (Cr. **111**. 109—11. [15/7.*].) SACHSE.

Ad. Claus, LXIII. *Über die Konstitution des Naphtalins.* Vf. diskutiert von BAMBERGER (90. I. 823) erschienenen Aufsatz: „Beiträge zur Theorie se gliedriger Ringsysteme", welcher sich hinsichtlich der theoretischen Ansichten die vom Vf. aufgestellte Naphtalinformel, abgeleitet aus der Diagonalformel des B mit zentraler Bindung, richtet. Mit den von BAMBERGER als Schlufsfolgerungen den experimentellen Beobachtungen aufgestellten drei allgemeinen Sätzen stim Vf. bis auf einen Punkt (2. Teil des Satzes I) überein. Den 1. Teil des Satzes welcher lautet: „Im Naphtalin u. in derjenigen seiner Derivate, in welchen jedes d acht Kohlenstoffatome nur einwertig zur Bindung von Wasserstoff oder einwertig Substituenten desselben funktioniert, existieren zwei Kohlenstoffsysteme, von welch das eine kein Benzolring ist," erkennt Verf. als richtig an, erklärt aber die weite Schlufsfolgerung BAMBERGER's (2. Teil des Satzes I): „zu einem solchen aber d durch wird, dafs das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt" als eine will kürliche und einseitige Hypothese, insofern sie offenbar den Sinn hat, dafs dies Benzolkern immer erst werden mufs und also nicht schon im Naphtalinkern al solchem fertig gebildet vorhanden sein kann. Es sind drei Möglichkeiten dafür vo handen, dafs Naphtalinderivate nach gewissen Rkk. die Funktionen eines Benzolring zeigen: 1. Der Naphtalinkern enthält einen Benzolring, und dieser bleibt bei de betr. Rk. als solcher unverändert, dagegen erleidet das andere System des Naphtali kernes durch die Rk. eine Änderung, infolge deren der Grund wegfällt, welcher vorher die Äufserung der Benzolfunktionen verhinderte. 2. Der Naphtalinkern enthält einen Benzolring; dieser wird aber durch die Rkk. angegriffen und verändert; und

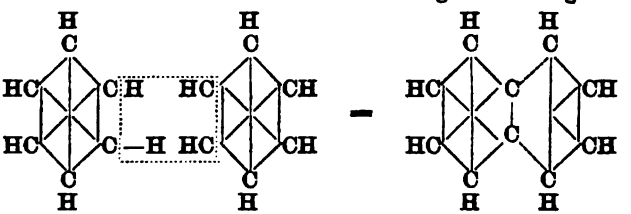
infolge dessen bildet das andere System einen neuen Benzolring. 3. Der Naphtalinkern enthält keinen Benzolring, dann müssen infolge der Rk. Änderungen im einen System angenommen werden, welche den Übergang des anderen Systems in einen Benzolring gestatten. — Von diesen drei Möglichkeiten erscheint die erste als die nächstliegende und erklärt sich z. B. die Wasserstoffaufnahme zur Bildung der Tetrahydronaphtalinderivate einfacher nach den Formelbildern:



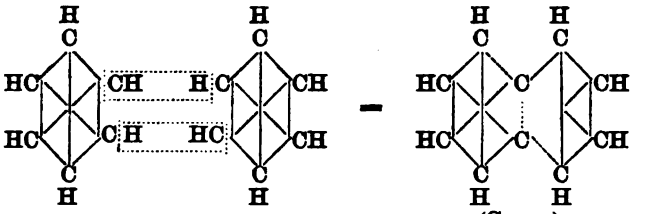
als nach den drei Schemata:



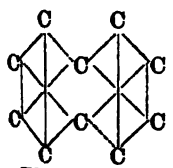
Je nach Umständen kann nun die Hydrierung bald ganz, oder vorzugsweise nach der einen, bald mehr oder weniger nach der anderen Möglichkeit verlaufen. — Das Naphtalinschema leitet sich nach Vf. (B. 15. 1409) von zwei Benzolmolekülen so ab, daſs der Kohlenstoffkern des einen Benzolmoleküls unverändert bleibt u. letzteres nur zwei Wasserstoffatome abgiebt, während das zweite Benzolmolekül beide Kohlenstoffatome und zwei Wasserstoffatome abgiebt wie folgt:



Auſser dieser würde sich eine zweite Naphtalinformel aus dem Bzl. dadurch ergeben, daſs in symmetrischer Weise aus jedem der beiden Benzolmoleküle im Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome austreten:



oder

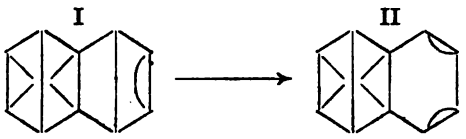


(Willgerodt.)

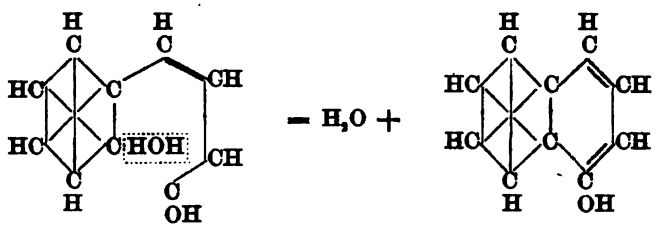
(Claus)

Die Willgerodt'sche Formel erscheint jedoch als unwahrscheinlich, weil nach den Erfahrungen eine Schlieſsung zum Benzolring erfolgt, wenn eine solche direkt dargeboten ist und ferner, weil die Entstehung des Naphtalins, sowie mancher seiner einfachen Derivate, aus gewissen Benzolderivaten durch Rkk., bei denen eine Veränderung des unbestreitbar vorhandenen Benzolkernes logischer Weise ausgeschlossen ist, in einfacher Weise nicht zu erklären ist. Bei der Bildung

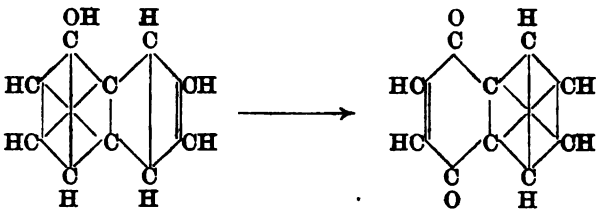
von α-Naphtol aus Phenylcrotonsäure müfste man, um zu der zweiten aus dem Diagonalbenzolschema ableitbaren Naphtalinformel zu gelangen, annehmen, dafs sich bei diesem einfachen Vorgange der Abspaltung von einem Mol. W. zugleich die Leg. einer peripherischen Bindung am Benzolkern ereignete, was nach unseren Kenntnissen vom Verhalten des Benzols nicht sein kann. Der nach Vf. im Naphtalin vollkommen ausgebildet vorhandene Benzolkern kommt wegen der besonderen Bindungsform des zweiten Ringsystems (partielle Benzolbindung) nicht ungetrübt zur Geltung. Wie nun die volle zentrale Benzolbindung unter Umständen sich in drei o-Bindungen auflösen kann, so kann auch diese partielle Benzolbindung bei additionellen Rkk. folgendermafsen in Funktion treten:



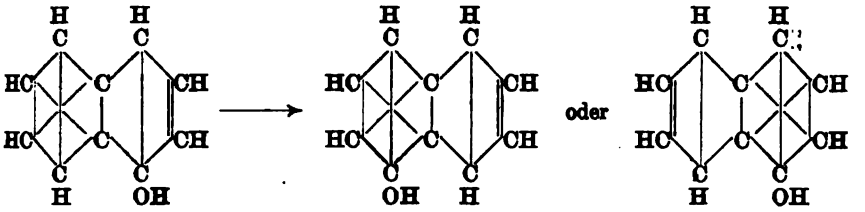
und geht diese Bindungsform II zunächst für die Bildung des α-Naphtols durch Entwässerung der Phenylcrotonsäure aus der Rk. der Wasserabspaltung hervor:



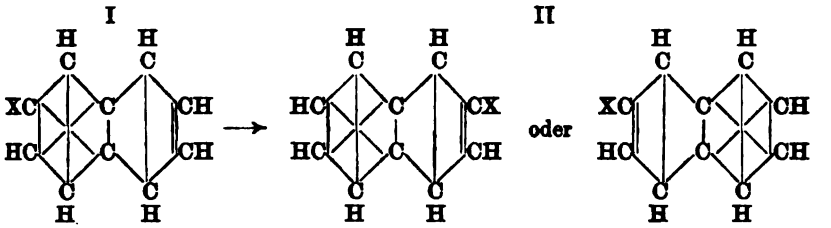
Die zur peripherischen einfachen Ringschliefsung nicht verwendeten übrigen Bindungen, welche doppelte Bindungen eingegangen sind, haben das Bestreben, in die volle diagonale Benzolbindung überzugehen, was geschieht, sobald von den mittleren den beiden Ringsystemen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen (γ-Kohlenstoffatome), zwei Valenzen disponibel werden. Dieses kann geschehen: a. durch Zerstörung des Benzolrings (Oxydation); b. durch Additionen am Benzolring; c. durch anderweitige Lockerungen in der Bindung des vorhandenen Benzolringes, z. B. bei der Oxydation des α-Naphtols zu α-Naphtochinon:



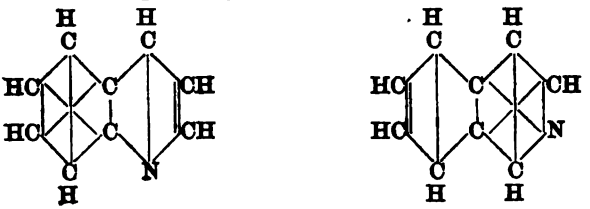
d. durch Einführung eines bestimmten Substituenten an eine bestimmte Stelle, wodurch erklärt ist, dafs die Monosubstitutionsprodd. des Naphtalins nur in je zwei isomeren Formen existieren. Bei den α-ständigen Monosubstitutionsprodd. ist der Substituent mit der vollzentralen Benzolstruktur, bei den β-ständigen mit dem anderen Ring verknüpft, so dafs also bei der Bildung des α-Naphtols aus Phenylcrotonsäure die α-ständige OH-Gruppe die dreifach diagonale Benzolbindung zu sich herüberzieht oder ihr folgt.



Da bei den β-Monosubstitutionsderivv. der Substituent auf die Nichtbenzolseite des Naphtalins angewiesen ist, so muſs man annehmen, daſs ein durch Eliminierung von Substituenten entstandenes β-Monoderivat des Schemas I durch Umlagerung in die Struktur des Schemas II übergeht:

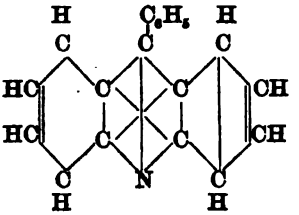


da eine zweite Reihe von β-Monoderivv. des Naphtalins noch nicht bekannt ist. Die groſsen Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten z. B. des α- u. β-Naphtols können keine genügende Erklärung bei Annahme symmetrischer Naphtalinformeln (KEKULÉ, BAMBERGER) finden, da eine solche bei letzteren nur in der verschiedenen Beziehung der, ihrer Bindungsform nach ganz gleichwertigen α- u. β-Kohlenstoffatome zu den γ-Kohlenstoffatomen gesucht werden kann. α-Naphtol ist ein wahres Phenol, β-Naphtol dagegen steht in Analogie zu den tertiären fetten Alkoholen — Unterschiede, welche wohl durch mehr als durch die Stellungsbeziehung der hydroxylierten Kohlenstoffatome zu einem dritten Kohlenstoffatom bedingt sind, nämlich durch das Prinzip ihrer Bindung, durch ihre Bindungsart. Der von BAMBERGER für die symmetrische Struktur des Naphtalins gebrachte zweite Beweis, daſs beide Hydroxylgruppen des (2,7)-Dioxynaphtalins beim Behandeln mit A. u. Schwefelsäure leicht ätherifiziert werden, erscheint nach Vf. als Trugschluſs, indem diese Rk. auch nach der unsymmetrischen Formel einfach erklärt wird. Es tritt nämlich, nachdem die Hydroxylgruppe der Nichtbenzolgruppe ätherifiziert ist, eine Umlagerung der Bindungen, d. h. der Übergang der Benzolbindung von links nach rechts ein, worauf mit gleicher Leichtigkeit die Ätherifizierung des zweiten Hydroxylrestes stattfindet. Nach den von EDINGER (**90**. I. 906) über die Zers. der Halogenalkylate des Pyridins durch Kali gemachten Beobachtungen hat sich vollkommene Analogie von Pyridin u. Isochinolin ergeben, während Chinolin hierbei ein ganz anderes Verhalten zeigte; eine gleiche Verschiedenheit der beiden Chinoline tritt auch bei der Oxydation hervor, so daſs Vf. diesen Körpern folgende Konstitution zuschreibt:

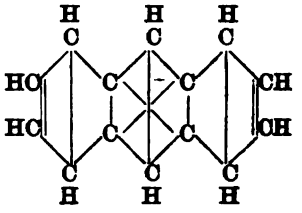


Chinolin Isochinolin.

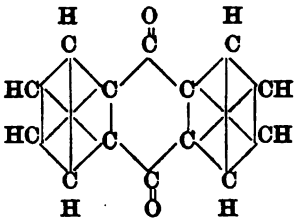
Letzteres soll durch weitere Versuche festgestellt werden. Weitere Strukturformeln aufser den gebräuchlichen:



Phenylakridin



Anthracen.



Anthrachinon.

Auf letztere Verbb. gedenkt Vf. demnächst ausführlich zurückzukommen. (Jpr. [2.] **42**. 24—49. 11/6. [10/5.] Sep.-Abdr. vom Vf. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Hausdörfer, *Über die Zusammensetzung des Diphenyl- und Phenylnaphtylaminblaus.* Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure auf 130—132°, Auskochen mit W., Erhitzen mit A. und Zufügen von HCl zur Lsg. wurde das *Diphenylaminblau* dargestellt. Dasselbe gab, aus h. Eg. umkrystallisiert, bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $ClC(C_6H_4NHC_6H_5)_3$ stimmen. Es wird durch alkoh. Kali leicht in die Farbbase übergeführt, die in A. mit braunroter Farbe ll. ist, und durch Säuren wieder als braunrotes Pulver ausgeschieden wird. Durch Zink und HCl wird der Farbstoff in die Leukobase verwandelt, die durch Oxydation mit Chloranil wieder in den Farbstoff übergeht. Dafs das Diphenylaminblau zu den Triphenylmethanfarbstoffen gehört, wurde auch noch durch seine Darst. aus Pararosanilin bewiesen. Das daraus gewonnene Triphenylpararosanilin stimmt in seinen Eigenschaften und der Zus. vollständig mit dem Diphenylaminblau überein.

In analoger Weise wurde durch Einw. von Phenyl-α-naphtylamin auf Oxalsäure *Phenyl-α-naphtylaminblau* dargestellt. Es hat die Formel: $ClC(C_6H_4NHC_{10}H_7)_3$, ist ein braunrotes Pulver, ll. in h. Anilin, wl. in Aceton, Eg., A., Chlf., unl. in Bzl. und Ä. Die durch Behandlung mit alkoh. Kali dargestellte braunrote Farbbase ist in A. wl.; durch Reduction mit Zink und HCl entsteht in alkoh. Lsg. die Leukobase, deren Lsg. rotviolett fluorescirt und die leicht in den Farbstoff übergeht.

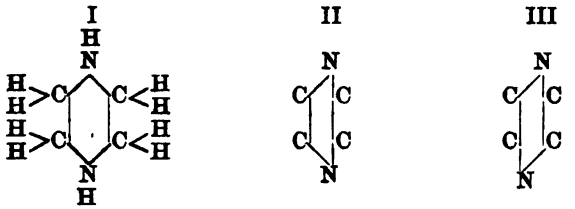
Das Carbazolblau gehört zu derselben Farbstoffklasse; es gelang nicht, ein analysenfreies Prod. zu erhalten. (B. **23**. 1961—66. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

A. Pictet u. S. Erlich, *Chrysidine.* Vff. haben die Verss. über pyrogene Synthese, welche PICTET bereits das Phenanthridin (**90**. I. 273) geliefert haben, fortgesetzt u. die beiden isomeren Benzylidennaphtylamine, welche man durch Erhitzen von Benzaldehyd mit den Naphtylaminen erhält, der Einw. von Wärme unterworfen. Läfst man die Dämpfe dieser Verbb. durch eine rotglühende Röhre gehen, so bilden sich zwei neue Basen von der Formel $C_{17}H_{11}N$, deren Konstitution wahrscheinlich

die nebenstehende ist. Die Basen, welche die Phenanthridine der Chrysenreihe bilden und daher den Namen α- u. β-Chrysidin erhalten, zeigen in ihren Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit dem Phenanthridin selbst. Sie besitzen in alkoh. Lsg. blaue Fluoreszenz u. bilden mit Säuren gelbe Salze, deren wss. Lsgg. grün fluoreszieren. Reduktion mit Zinn u. Salzsäure führt sie in sekundäre Basen über. F. des α-Chrysidins 108°, des β-Chrysidins 126°. (AGen. [3.] **23**. 552. Juni. 9/5.] Genf.) SACHSSE.

A. Pictet u. W. Béguin, *Versuche zur Synthese einer Base der Pyridinreihe, welche für das Anthracen das sein würde, was die Phenanthroline für das Phenanthren sind.* Die Vff. hofften, das Ziel durch Behandlung des p-Diamido-p-Xylols nach der Methode von SKRAUP zu erreichen, erhielten aber nur ein Amidodimethylchinolin. (AGen. [3.] **23**. 553—54. Juni. [9/5.] Genf.) SACHSSE.

C. A. Bischoff, *Stereochemische Studien in der Piperazingruppe.* Absicht des Verfassers ist es, festzustellen, unter welchen Bedingungen die Ringschließung A.N$<^{C_x}_{C_y}>$N. B. zu stande kommt, wenn die an Stickstoff gebundenen Radikale A u. B, und die Anzahl der zwischen den beiden N gebundenen C-Atome variiert. In dem speziellen Falle des Piperazins (Formel I) ist x und y gleich zwei. Es sind für das Skelett des Piperazins die beiden räumlich verschiedenen Bilder II und III möglich, von denen III die meist begünstigte Form ist, u. es kommt darauf an, festzustellen, ob unter irgend welchen Bedingungen die Natur der Seitenketten den Übergang der



einen Form in die andere erschwert oder verhindert, ob also räumliche Isomerien hierbei möglich sind. In einigen der in nachstehenden Referaten beschriebenen Verss. (44 und 33—41) scheinen solche Isomerien zu bestehen, und da, wo Ringschließung überhaupt nicht eintritt, liegt das Hindernis wahrscheinlich daran, daß die Drehung des ganzen Systems durch Anprall einzelner Reste aneinander Widerstand erleidet. Der Einfluß der Alkylgruppen macht sich auch in der Festigkeit der sauerstoffhaltigen Ringe, bezw. ihrem Widerstand gegen die Spaltung durch Kali geltend. — In der Art, wie die salpetrige Säure auf die hierher gehörigen Verbb. einwirkt, zeigt sich ein großer Unterschied, indem die entstehenden Körper zuweilen die LIEBERMANN'sche Rk. zeigen, zuweilen nicht, während einzelne Körper durch salpetrige Säure lediglich oxydiert werden. — Ein wesentlicher Unterschied der Piperazine von den Piperidinen zeigt sich darin, daß in jenen niemals der Wasserstoff durch Oxydation entfernt wird, ohne durch Sauerstoff ersetzt zu werden. (B. **23**. 1972—76. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff und Ch. Trapesonzjanz, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Diphenylpiperazins.* 1. Die Rk., die zur Herstellung des Diphenylpiperazins gedient hatte, auf das Propylenbromid auszudehnen, gelang nicht. 2. Bei Behandlung von *p-Dimethoxydiphenylpiperazin* mit salpetriger Säure entstehen drei Körper von F. 150—155°, F. 155° und F. 215—220°. 3. Bei Erhitzung von Phenetidin mit Natriumcarbonat, Äthylenbromid und W. entsteht neben *Di-p-äthoxydiphenylpiperazin*, F. 223°, *Äthylendi-p-äthoxydiphenylamin*, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, F. 98°, welches bei Erhitzung mit Natriumcarbonat in das entsprechende Piperazin übergeht. Aus letzterem

entsteht bei Behandlung mit $NaNO_2$ das *Mononitrosodi-p-äthoxydiphenylpiperazin*, $C_{20}H_{25}N_3O_3$, F. 80°, und ein bei 120—130° schm. Körper, $C_{20}H_{24}N_4O_6$, die beide die LIEBERMANN'sche Rk. zeigten. (B. **23**. 1977—81; 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über o- und p-Ditolyl- und β-Dinaphtylpiperazin*. 4. Bei Erhitzung von o-Toluidin mit Natriumcarbonat entsteht neben dem bei 169—170° schm. *o-Ditolylpiperazin*, *Äthylenditolyldiamin*, F. 76°. Das Piperazin giebt ein bei 282° schm. Prod., $C_{18}H_{20}N_4O_4$, bei Behandlung mit gasförmiger salpetriger Säure. 5. Das *p-Ditolylpiperazin* hat F. 187°; es geht bei Einw. von NO_2K in einen bei 166—167° schm. Körper über. 6. Durch Erhitzen von β-Naphtylamin, Äthylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat entstand das *β-Dinaphtylpiperazin*, $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7$, F. 228°, und daneben 7. *Äthylendi-β-Naphtylamin*, $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH.C_{10}H_7$, F. 149—150°. (B. **23**. 1981—86. 21/6. Riga.) BODL.

C. A. Bischoff u. **A. Hausdörfer**, *Über Diphenyl-α-γ- und α-δ-diacipiperazin*. 8. Das zur Darst. von *Diphenyl-α-γ-diacipiperazin*, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$, dienende Phenylglycin wird nach der Methode von HAUSDÖRFER (**89**. II. 454) in viel größerer Ausbeute erhalten als nach der von REBUFFAT (**90**. I. 1023). 9. Das Piperazin wird nur von dem aus Salpetersäure u. arseniger Säure entwickelten Gasgemisch angegriffen, widersteht aber allen anderen Versuchen zur Einw. von salpetriger Säure. Wahrscheinlich bildet sich ein Oxydationsprodukt. Die Oxydation des Piperazins mit Chromsäure führte zu denselben Produkten, wie sie ABENIUS (**90**. I. 391) erhalten hat. 10. Die bei Erhitzung von Äthoxyphenylglycin als Nebenprodukt erhaltene Säure (**89**. II. 453) wurde mit Essigsäureanhydrid erhitzt und ging dabei in ein *Piperazin*, wahrscheinlich in ein *α-δ*-Derivat über. 11. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das in Eisessig gelöste *Diphenyl-α-δ-diacipiperazin*, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_5$, entstand ein bei 93° schm. intensiv gelb gefärbter Körper der Zus. $C_{16}H_{14}N_2O_2$ oder $C_{16}H_{12}N_2O_2$, der sonach ebensoviel Stickstoff u. Sauerstoff enthielt wie das Piperazin. (B. **23**. 1987—91. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff u. **A. Hausdörfer**, *Über Derivate des Orthotolylglycins*. 12. Wurde in die Lsg. von *o-Ditolyl-α-γ-diacipiperazin* in konz. H_2SO_4, das aus Salpetersäure u. arseniger Säure entwickelte Gasgemisch von NO + NO_2 unter Abkühlung geleitet, so entstand ein bei 253—254° schmelzender Körper der Zusammensetzung $CH_3.C_6H_3(NO_2)N<\begin{matrix}COCH_2\\CH_2CO\end{matrix}>N.C_6H_2(NO_2)CH_3$. Wurde die Lsg. nicht abgekühlt, so trat Erwärmung bis 40° ein u. es bildeten sich zwei Körper, die die LIEBERMANN'sche Rk. nicht zeigten, von denen der eine F. 262—265° u. die Zus. $C_{16}H_{16}N_6O_8$, der andere F. über 300° u. der Zus. $C_{16}H_{16}N_6O_6$ besitzt. 13. Bei Erhitzung von Tolylglycin, Chloressigsäure und Natriumcarbonat wurde *o-Tolylimidodiessigsäure*, $CH_3.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$, F. 158—162° erhalten. 14. Die Säure ging bei Erwärmung mit Toluidin auf 120° in das bei 146—148° schm. *o-Tolylimidodiessigsäuremonotoluid* über, neben welchem das bei 149—150° schm. *Ditoluid* entstand. 15. Durch Erhitzung des Monotoluids mit Bzl. u. Essigsäureanhydrid entstand nicht wie erwartet das Piperazin, sondern der bei 245—246° schm. *Ditolylharnstoff*, $C_7H_7NH.CO.NH.C_7H_7$. 16. Das *Phenyl-o-tolyl-α γ-diacipiperazin* entsteht außer bei der von ABENIUS angegebenen Einw. von Anilin auf Chloracetyl-o-tolylglycin (**89**. I. 119) auch bei Erhitzung von o-Toluidin mit Chloracetylphenylglycin in Ggw. von Natriumacetat (B. **23**. 1991—96. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff u. **A. Hausdörfer**, *Über Derivate des Paratolylglycins*. 17. Das aus Chloressigsäure, Natriumacetat u. p-Toluidin erhaltene *p-Tolylglycin*, $CH_3.C_6H_4$.

$NH.CH_2.COOH$, F. 166—168°, wurde behufs Umwandlung in das p-Tolyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin bis auf 200° erhitzt u. die M. wurde zur Reinigung nacheinander mit Ä., A. u. NH_3 behandelt. Dabei entstand jedoch nicht das Piperazin, sondern, wahrscheinlich infolge von Einw. des NH_3 auf das zuerst gebildete Anhydrid, das *Imid des p-Tolylglycins*, $CH_3.C_6H_4NH.CH_2.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$, F. 208—210°. Das Imid ist sehr beständig u. spaltet weder bei Behandlung mit Kalilauge noch mit konz. HCl NH_3 ab. 18. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf das p-Tolylglycin tritt Spaltung ein u. es bildet sich eine bei 219—222° schm. Säure, deren Zus. noch nicht ermittelt ist. 19. Das *p-Tolylphenyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin*, F. 220—221°, wurde durch Erhitzen von Bromacetylphenylglycin mit p-Toluidin u. Natriumacetat dargestellt; bei dem Vers. aus Chloracetyl-p-tolylglycin u. Anilin einen dem Piperazin isomeren Körper zu erhalten, entstand *Chloracettoluid*, F. 162°, welches beim Erhitzen mit Anilin u. Natriumacetat in das bei 165° schm. *Phenylglycin-p-toluid* überging. 20. Aus p-Tolylglycin, Chloressigsäure u. Natriumcarbonat wurde *p-Tolyliminodiessigsäure*, $CH_3.C_6H_4.N(CH_2.COOH)_2$, dargestellt, jedoch nicht rein erhalten, da die bei 138—141° schm. Säure sehr leicht zersetzlich ist. Sie geht bei Erhitzung mit p-Toluidin in das nicht rein erhaltene *Ditoluid* u. in das bei 222° unter Zers. schm. analysenrein dargestellte *Monotoluid* über. 21. Dasselbe Monotoluid wurde auch durch Erhitzung von *Tolylglycintoluid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$, F. 138°, mit Natriumacetat u. Chloressigsäure erhalten. (B. **23**. 1997—2002. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff u. **A. Hausdörfer**, *Über Derivate des α- und β-Naphtylglycins*. 22. Durch Erhitzung von α-Naphtylglycin mit Essigsäureanhydrid wurde *α-Naphtyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin*, F. 275°, dargestellt, identisch mit dem von ABENIUS aus Chloracetnaphtalid erhaltenen Präparat (**90**. I. 119). 23. Aus α-Naphtylglycin, Monochloressigsäure u. Natriumcarbonat wurde die bei 133—135° schm. *α-Naphtylimidodiessigsäure*, $C_{10}H_7N(CH_2.COOH)_2$, erhalten, welche aus Bzl. mit 1 Mol. Krystallbenzol krystallisiert. 24. Mit Naphtylamin erhitzt geht die Säure in das *Dinaphtalid*, F. 200—202° und, 25. das *Mononaphtalid*, F. 197—199°, über. 26. Während durch einfaches Erhitzen von α-Naphtylglycin das entsprechende Piperazin nicht gebildet wird (BISCHOFF u. NASTVOGEL **89**. II. 454), gelang es das bei 133—136° schm. *β-Naphtylglycin* durch Erhitzung im Wasserstoffstrome auf 220° in das *β-Dinaphtyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin*, $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7$, überzuführen. 27. Das nämliche Piperazin wurde auch erhalten als *β-Naphtylglycinnaphtalid* in Amylalkohol gelöst, mit der berechneten Menge Natrium u. darauf mit Chloressigsäureäthylester versetzt u. längere Zeit gekocht wurde. 28. Durch Erhitzen einer wss. Lsg. von Monochloressigsäure mit Naphtylamin wurde *β-Naphtylglycin* dargestellt, welches mit β-Naphtylamin eine äußerst beständige bei 115—116° schm. Verb. $C_{10}H_7NH.CH_2.COOH.NH_2.C_{10}H_7$, giebt. 29. Wird eine wss. Lsg. von β-Naphtylglycin u. Natriumcarbonat, mit Chloressigsäure in wss. Lsg. versetzt u. erhitzt, so entsteht *β-Naphtylimidodiessigsäure*, $C_{10}H_7N(CH_2.COOH)_2$, eine bei 182° sich zersetzende Verb. (B. **23**. 2003—9. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

Eugen Lellmann, *Über die Coniceïne*. (Vorl. Mitt.). Nach A. W. v. HOFMANN entsteht α-Coniceïn: 1. aus Conydrin durch HCl; 2. aus Jodconiin; 3. aus N-Bromconiin. Nach dem Vf. ist nur die nach 1. erhaltene Verb. α-Coniceïn, nach 2. u. 3. entsteht δ- u. s-Coniceïn. HOFMANN nahm Identität auf grund der sehr naheliegenden FF. der Pikrate an.

	α-Coniceïn	δ-Coniceïn	s-Coniceïn
Base	K. 158°	K. 158°	K. 150—151°
	sehr hygroskopisch	nicht hygroskopisch	nicht hygroskopisch
	D. 0,893	D. 0,8976	

Chlorhydrat	zerfliefslich	Drehung 7°48' luftbeständig	+42° sehr zerfliefslich
Pikrat	F. 224°	F. 226°	F. 223—224°
Goldsalz	F. 196—198° nach starker Zers.	F. bei 207° unter ger. Gasentwickel.	F. 178° ohne Zers.
Platinsalz	—	mäfsig lösl.	sll.

(B. **23**. 2141—42. 28/7. [14/7.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Beckurts, *Über einige Verbindungen der Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoffsäure.* Bei Umsetzung der Alkaloidsalze mit Ferrocyankalium in saurer, resp. neutraler wss. Lsg. entstehen saure, resp. neutrale Ferrocyanate, z. B.: $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl$ (Strychninhydrochlorid) + K_4FeCN_6 + 3HCl = $C_{21}H_{22}N_2O_2.H_4FeCN_6$ (saures Strychninferrocyanat) + 4KCl und $4(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl)$ + K_4FeCN_6 = 4KCl + $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_4.H_4FeCN_6$ (neutrales Strychninferrocyanat). — Die sauren Ferrocyanate erhält man durch Zusatz frisch bereiteter konz., wss. Ferrocyankaliumlösung (grofser Überschufs zu vermeiden), zu stark salzsaurer Lsg. der Alkaloide, Auswaschen des Nd. mit wenig W. u. Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Die Lsgg. reagieren stark sauer, zersetzen kohlensaure Salze, werden durch Ammoniak u. Alkalien unter Abscheidung der Alkaloide zerlegt, und geben mit Kaliumcarbonat unter CO_2-Entwickelung u. Abspaltung von W. neutrales Ferrocyanat u. Ferrocyankalium. Dargestellte Salze: 1. *Saures Atropinferrocyanat*, $C_{17}H_{23}NO_3.H_4FeCN_6$, amorph, ll. in W., unl. in A. u. Ä. 2. *Saures Chininferrocyanat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_4FeCN_6$, amorph, grünlich, l. in viel W., unl. in A., Ä. u. Chlf. 3. *Saures Chinidinferrocyanat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_4FeCN_6$, gelblichweifs, krystallinisch, wl. in W., unl. in Chlf., A., Ä. 4. *Saures Cinchoninferrocyanat*, $C_{19}H_{22}N_2O.H_4FeCN_6$, orangegelb, krystallinisch, wl. in W., unl. in A., Ä. u. Chlf. 5. *Saures Cinchonidinsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O.H_4FeCN_6$, rötlichgelb, krystallinisch, wl. in W. 6. *Saures Cocaïnsalz*, $(C_{17}H_{21}NO_4)_2.H_4FeCN_6$, l. in W., unl. in A. u. Ä. 7. *Saures Coniïnsalz*, $C_8H_{17}N.H_4FeCN_6$, amorph, weifs. 8. *Saures Hydrastinsalz*, $C_{21}H_{21}NO_6.H_4FeCN_6$, weifs, amorph, wl. 9. *Saures Morphinsalz*, $C_{17}H_{19}NO_3.H_4FeCN_6$, weifs, krystallinisch, ll. in W. 10. *Saures Narceïnsalz*, bläulichweifs, krystallinisch, wl. in W. 11. *Saures Narkotinsalz*, $C_{22}H_{23}NO_7.H_4FeCN_6$, bläulichweifs, krystallinisch, ll. in W. 12. *Saures Pilocarpinsalz*, $C_{11}H_{16}NO_2.H_4FeCN_6$, weifs, krystallinisch, ll. in W. 13. *Saures Sparteïnsalz*, $C_{15}H_{26}N_2.H_4FeCN_6$, weifs, krystallinisch, ll. in W. 14. *Saures Strychninsalz*, $C_{21}H_{22}N_2O_2.H_4FeCN_6$, weifs mit einem Stich ins Bläuliche, krystallinisch, unl. in kaltem W. u. Weingeist; wird durch heifses W. zersetzt. 15. *Saures Brucinsalz*, $(C_{23}H_{26}N_2O_4)H_4FeCN_6$, weifse Prismen. (Ar. **228**. 347—52. 14/7. [15/3.] Braunschweig. Chem. pharmaz. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Schloesing, *Gefrieren von Fleisch durch Flüssigkeiten.* Die niedere Temperatur wird nicht ohne weiteres von den abgekühlten Fll. auf das Fleisch übertragen. Die Kommission, in deren Namen Vf. Bericht erstattet, schlägt vor, Kokastückchen, die sich in einem kleinen Turme befinden, mit der abgekühlten Fl. zu befeuchten u. dann die Luft hindurchzuleiten. Der Wärmeaustausch findet augenblicklich statt. Der Apparat wird ausführlich beschrieben. (Cr. **111**. 85—89. [15/7.*].) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Die Vergiftung einer Familie durch Muscheln.* Die in der Nähe von Dublin eingetretene Vergiftung von fünf Personen führt Vf. darauf zurück, dafs die Muscheln, welche einer Stelle entnommen waren, wo sich Abwässer ergiefsen, giftige Alkaloïde enthielten, welche durch die Wirkung fäulniserregender Mikroben auf die Gewebe der Muscheln entstanden waren. (ChN. **62**. 17.) BODLÄNDER.

Franz Hulwa, *Beiträge zur Schwemmkanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau.* Seine schon früher veröffentlichte Arbeit (85. 11) über dieses Thema hat Vf. unter Berücksichtigung der neueren bakteriologischen Forschungen als Broschure herausgegeben (Breslau, 1890). PROSKAUER.

Friedrich Mareck, *Beiträge zur Kenntnis des Trinkwassers von Krems und dessen näherer Umgebung, in Rücksicht auf dessen gesundheitliche Bedeutung.* Als Grundlage für eine Statistik des Kremser Trinkwassers. Die Arbeit, bei welcher Vf. von einigen seiner Schüler unterstützt worden war, beschäftigt sich in eingehender Weise mit einer Beschreibung der zur chemischen Unters. des W. allgemein angewandten Methoden, einer Schilderung des Ursprunges und der Entstehung der normalen und anormalen Bestandteile des W. und ihrer Bedeutung für die Beurteilung desselben. Die in grofser Menge ausgeführten Unterss. Kremser Brunnen- und Quellwässer sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Sep.-Abdr. d. Jahresb. d. Landes-Oberrealschule. Krems 1890. Im Verlage des Vfs. erschienen.) PROSKAUER.

Vaillard, *Über die doppelte Leitung von Quell- und Seinewasser in Privathäuser.* Die Reinigung des Seinewassers. In seinem Vortrage über die Pariser Wasserversorgung kommt Vf. zu folgenden Schlufssätzen: 1. Das Quellwasser gewährt allein die Garantie der erforderlichen Reinheit und wird allein die vollständige Sicherheit gegen die bekannten Gefahren der Übertragung von Typhus durch Trinkwasser gewähren. Für Nahrungszwecke soll überall an Stelle des Seinewassers Quellwasser verabreicht werden. 2. In Erwägung, dafs die Zuleitung der Quellen von la Vigne und Verneuil gesichert und nicht weit, gewährt die obligatorische Einrichtung einer doppelten Leitung von Quell- u. Seinewasser in allen Privatwohnungen heute keinen Vorteil. 3. Wenn das Quellwasser zeitweilig nicht ausreicht, ist es gefährlich, zu dem herrschenden Fehler zurückzukehren, der darin besteht, das Seinewasser, so wie es da ist, zuzuleiten; so handeln, das heifst, die eigentliche Ursache des Typhus freiwillig zu verbreiten. 4. Da man die Unzulänglichkeit des Quellwassers und infolge dessen die Notwendigkeit, es durch Seinewasser zu ersetzen, immer voraussetzen mufs, so mufs man sich schon jetzt nach Mitteln umsehen, das Flufswasser, so weit es möglich ist, von den pathogenen Keimen zu reinigen, welche es mit sich führt. 5. Die Möglichkeit einer gänzlichen und längere Zeit dauernden Unterbrechung der Quellwasserleitungen, im Falle einer Belagerung etc., macht die Einführung eines zweckmäfsigen Reinigungsverfahrens in noch dringenderer Weise zur Pflicht. 6. Die Filtration mittels Sandbassins, wie sie schon in mehreren Grofsstädten in Gebrauch ist, wird sehr zweckmäfsig zur Reinigung des Quell- und Flufswassers dienen können. 7. Die Sandfilter sind keine vollkommenen Filter, die bakteriologisch reines W. liefern; aber sie vermindern die Zahl der vom W. mitgeführten Mikroben in einem ansehnlichen Grade, der genügt, um die Gefahren, die die Zuleitung des Seinewassers mit sich bringen wird, zu beseitigen oder zu vermindern. (Sem. 1890. 86; CBk. 7. 610—11. [7/3.*] Vortrag d. Soc. Medicin des hôpitaux. Paris.) PROSKAUER.

Gustav Gasperini, *Die natürliche Butter als Mittel zur Übertragung von Tuberkulose.* Eine Milch wurde mit Tuberkelbacillenkulturen vers. u. verbuttert; es zeigte sich, dafs noch 120 Tage nach der Infektion der Milch die aus ihr erzeugte Butter virulente Bacillen enthielt. In einem zweiten Versuche wurde die Milch mit käsigem Eiter aus einem tuberkulösen Geschwür eines Kaninchens inficirt. Die Butter bewahrte bis 68 Tage nach der Milchinfektion ihr „Gift". Während die Butter des ersten Versuchs immer gut erhalten blieb, war diejenige des zweiten Versuchs von Anfang an wenig zum Konsum tauglich und ging zuletzt ganz in Fäulnis über. (Giorn. R. Soc. Igiene. Milano 1890; CBk. 7. 641—42.) PROSKAUER.

Emma Strub, *Über Milchsterilisation.* Nachdem die Vf. nachgewiesen, dafs

einfaches Aufkochen der Milch zur Vernichtung der in ihr befindlichen Keime nicht genügt, hat sie die Milch in einigen der wichtigsten Sterilisirungsapparate gekocht u. nachher auf ihren Bakteriengehalt untersucht. Die Apparate von SOLTMANN, BERTLING, GERBER, EGLI, ESCHERICH genügten zwar alle nicht, um wirklich keimfreie Milch zu erzeugen, jedoch darf der Wert des Sterilisirens in den angegebenen Apparaten nicht unterschätzt werden. Sterilisirte Milch hält sich viel länger, als einmal aufgekochte. Auch durch einmalige u. fraktionirte Sterilisation im Dampfkochtopfe war eine Abtötung aller Keime nicht möglich. Bei den meisten Verss. war es besonders der Bac. mesentericus vulgatus, dessen Sporen nicht abgetötet, daher nach einiger Zeit ausgekeimt und in der sterilisierten Milch wieder aufgefunden worden waren, weshalb Verf. Versuche über das Verhalten der Sporen dieses Bac. beim Sterilisiren von verschiedenen Fll. anstellte, welche die Widerstandsfähigkeit dieser Sporen erwiesen. Pathogene Keime liefsen sich mitunter schon bei einmaligem Aufkochen der Milch vernichten. (CBk. **7**. 665—71. 689—94. 721—32. Zürich. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

P. Vieth, *Die Entmischung der Milch beim Gefrieren*. 10 l Milch wurden gefrieren gelassen. Der aus feinen Krystallen gebildete Eisblock besafs in seiner Mitte eine trichterförmige Höhlung, die mit dem flüssig gebliebenen Theile ausgefüllt war. Der obere Theil des Blockes bestand aus einer scharf abgegrenzten Rahmschicht. Bei zwei Versuchen ergaben die Schichten folgende Zus.:

	Eis Rahm		Magermilch		Flüssiger Teil	
	I	II	I	II	I	II
D^{15}.		1,0100	—	1,0275	—	1,0525
Trockensubstanz . .	25,30%	25,56%	7,86%	7,90%	19,58%	19,46%
Fett	18,94 „	19,23 „	0,68 „	0,68 „	5,44 „	5,17 „
Proteïnstoffe . . .	—	2,64 „	—	2,80 „	—	5,38 „
Milchzucker . . .	—	3,33 „	—	3,95 „	—	7,77 „
Asche	0,53 „	0,52 „	0,62 „	0,60 „	1,11 „	1,18 „
Menge	—	8,8 „	—	64,7 „	—	26,5 „

Proteïnstoffe, Milchzucker und Asche stehen in folgenden Verhältnissen zu einander:

	Eis Rahm	Magermilch	Flüssiger Theil.
Proteïnstoffe . .	40,68	38,10	37,55 %
Milchzucker . . .	51,31	53,74	54,23 „
Asche	8,01	8,16	8,22 „

Es erscheint demnach, dafs diese drei Milchbestandteile, welche teils vollkommen im W. gel., teils sehr innig mit demselben gemischt vorhanden sind, an der Eisbildung in etwa gleichem Grade teilnehmen. Die Nichtbeachtung der Thatsache, dafs vom flüssig gebliebenen Teile getrenntes und wieder aufgetautes Milcheis in seiner Zus. keineswegs der ursprünglichen Milch entspricht, sondern vielmehr einer entwässerten Milch gleichkommt, kann einem sorglosen Milchhändler leicht den Vorwurf der Milchfälschung eintragen. (MZ. **19**. 563. 16/7. London.) PROSKAUER.

Weigmann, *Die Säuerung des Rahmes mittels Bakterienreinkulturen* (vgl. STORCH **90**. II. 69). Es giebt eine grofse Anzahl von Säurebakterien; die Stoffwechselprodd. derselben sind verschieden und sie erzeugen aus Milchzucker Milchsäure mit gröfserer und geringerer Beimengung anderer Fettsäuren, welche das Ranzigwerden der Butter hervorrufen. Solche Säurebakterien bewirken also eine mehr oder weniger reine Säuerung u. demgemäfs eine mehr oder weniger rein sauer oder aromatisch schmeckende

Butter. Es lassen sich in der Praxis Kulturen von solchen Bakterien in verhältnismäfsig reinem Zustande herstellen und fortpflanzen; auch fremde Bakterien, welche Säuerung bewirken, werden sich in die Meiereien einführen lassen, so dafs man Butter von anderer und besserer Qualität, als der bisherigen erzielen kann. Es hat nach den vorliegenden Verss. den Anschein, als ob eine Säurebakterie, welche ein kräftiges Aroma erzeugt, nicht auch zugleich eine rein schmeckende und haltbare Butter giebt, und umgekehrt, dafs die mittels Reinkulturen erzielten Eigenschaften des reinen Geschmackes und der gröfseren Haltbarkeit ein kräftiges Aroma ausschliefsen. Säurebakterien ersterer Art würden sich mehr zur Herstellung von „Butter für den baldigen Verzehr", letztere mehr für „Dauerbutter" eignen. Ob es Bakterien giebt, welche die genannten Eigenschaften vereinigen oder ob dieselben durch geeignete Mischung beider Kategorien erzielt werden, soll Gegenstand weiterer Verss. sein. (Landw. Woch.-Bl. Schleswig-Holst. 18/7. 90; MZ. **19**. [Beilage: Kleine MZ.] 593. 23/7.) PROSKAUER.

W. Fleischmann, *Über die neuesten auf einen Fortschritt in der Herstellung von Butter abzielenden Bestrebungen.* Im Laufe des letzten Jahres sind zwei neue Apparate bekannt geworden, vermittels deren Butter unter Bedingungen hergestellt wird, welche wesentlich von den bisher bei der Butterbereitung beobachteten verschieden sind. Es sind diese Apparate der Butterextraktor von JACOBSEN und der Butterseparator von DE LAVAL. Beide Apparate entrahmen zunächst die Milch mittels Centrifugalkraft und verarbeiten den gewonnenen Rahm dann sofort auf Butter. Beim Extraktor wird der Rahm an der Stelle, an welcher er sich innerhalb einer Centrifugentrommel abscheidet, in Butter und Buttermilch übergeführt, und beim Separator verläfst der Rahm die Centrifuge, passiert einen Kühler und gelangt dann erst in einen kleinen, freiliegenden, mit der Welle der Centrifugentrommel verkuppelten Cylinder, in welchem das Ausbuttern stattfindet. Vf. beleuchtet nun die Frage, was an der Leistung beider Apparate neu ist, mit Rücksicht auf den Separator, welchen er näher kennen zu lernen Gelegenheit hatte. Die wesentlich neue Leistung besteht vornemlich darin, dafs er zeigt, wie vollständig süfses Butterungsmaterial mit einem in quantitativer Beziehung vorzüglichem Erfolge verbuttert werden kann. Man erreicht dies dadurch, dafs man eine kleine Masse mit sehr grofser Geschwindigkeit in Bewegung setzt und dafs der kleine zum Verbuttern des Materials bestimmte Raum sich beständig entleert und wieder füllt.

Die chemische Analyse zweier Proben von schwach gesalzener Butter, gewonnen mittels des Separators, ergab:

	I	II
Wasser	15,325 %	15,534 %
Fett	81,034 „	81,439 „
Fettfreie organische Substanzen	1,916 „	1,878 „
Kochsalz und Asche	1,725 „	1,159 „

Weitere Verss. werden zeigen müssen, inwieweit es gelingt, den Gehalt der Butter an W. und an fettfreier organischer Substanz herabzudrücken. (MZ. **29**. 601—5. 30/7. [24/7.] Königsberg in Pr.) PROSKAUER.

Peter Radulescu, *Über das spezifische Gewicht des Milchserums und seine Bedeutung für die Beurteilung der Milchverfälschung.* Auf Grund der constanten Zus. des Milchserums mufs man im stande sein, einen Zusatz von W. in der Milch zu konstatieren. Verfasser hat diese Frage weiter studiert, hauptsächlich zu ermitteln versucht, auf welche Weise sich am zweckmäfsigsten ein mit Molke identisches Milchserum darstellen läfst, und ferner D. des Serums in ihrem Werte für die Beurteilung gewässerter Milch verfolgt. Mit „Serum" bezeichnet er das Filtrat der künstlichen, mit „Molke" die Fl. der freiwilligen Gerinnung. Die Unterss. beziehen sich zunächst

auf die bei der Darst. des Serums anzuwendende Quantität Essigsäure, die Dauer ihrer Einw. und die Temperatur. Es wurde ermittelt, dafs bei der Herstellung des Serums ein Zusatz von 20 %iger Essigsäure verwendet werden kann, und zwar für 100 ccm Milch 2 ccm einer 25%igen Säure, u. dafs eine Temperatur zwischen 75 bis 85° C. 5—10 Min. lang einzuhalten ist.

Die Koagulation ist im Becherglase vorzunehmen; während des Erhitzens soll man 5 Min. ruhig stehen lassen u. darf die Temperatur des Wasserbades, in dem das Gefäfs steht, nicht den Siedepunkt erreichen, da sonst das Caseïn feinflockig fällt, sich schwer filtriert u. das Filtrat trübe ist. Das durch Essigsäure abgeschiedene Serum zeigt eine gröfsere Beständigkeit gegenüber dem durch Weinsäure (von SAMBUC empfohlen) hergestellten; die Beschaffenheit des durch letztere erhaltenen Serums ist ferner eine andere, wie bei Anwendung von Essigsäure. Bei seinen weiteren Ermittelungen fand Vf., dafs D. eines Serums oder einer Molke von normaler Milch nie unter 1,027 sinkt; ein Zusatz von je 10% W. zur normalen Milch erniedrigt D^{15}. des Serums um 0,0005 bis 0,001. (Als Korrektion für jeden Grad Temperaturdifferenz kann als 0,00025 angenommen werden.) Neben der Bestimmung von D. sollte man stets auch die Trockensubstanz u. das Fett ermitteln; das Serum oder die Molke normaler Milch enthält 6,30—7,5% Rückstand u. 0,22—0,28% Fett. Mit dem Zusatze von je 10% W. zu normaler Milch tritt ein Herabsinken des Gehaltes an Trockensubstanz im Serum um 0,3—0,5%, an Fett um 0,02% ein. Die Beurteilung der Verfälschung einer Milch mit W. auf diesem Wege bietet besonders dort noch Anhaltspunkte, wo die Milch bereits geronnen ist. (Mitteil. d. pharm. Inst.. u. Lab. f. angew. Chem. Erlangen. 3. Hft. 93—112. Arbeiten an der kgl. Untersuchungsanst. München. 1890.) PROSKAUER.

Mansfeld, *Fälschungen in Österreich-Ungarn. Nahrungsmitteluntersuchungen.* Im Ganzen wurden unter 229 unters. Proben 73, d. h. 32% als verfälscht befunden. 1 Probe *Bier* enthielt fremde Bitterstoffe, ein *Malzextrakt* mit Cognac erwies sich als ein mit A. u. Rohrzucker versetztes Bierextrakt, 1 *Brot* war hauptsächlich zusammengesetzt aus Baumrinde, Holz u. Spelzen. Von *Butter*, *Schmalz* und *Fetten* waren 13 verfälscht; 1 Butter mit Orléans gelb gefärbt, Rindsfett mit Margarine verfälscht. Künstliches Rindsfett war weiter nichts als Margarine. 1 Schmalz war mit 40% Unschlitt gemengt. Baumwollensamenöl konnte in keiner Probe ermittelt werden. *Farbstoffe.* 1 Chlorophyllprobe enthielt 0,06% Cu. *Fruchtsäfte.* 1 Himbeersaft war mit Theerfarbstoffen gefärbt. *Gewürze.* 9 erwiesen sich als verfälscht, darunter Pfefferproben mit 8, ja 14% Asche, welche Cerealien u. Eichelmehl, gepulvertes Brot etc. enthielten. Zimmt war mit 4% Eisenocker gefärbt, Piment mit Maismehl und Eichelmehl vermengt; 1 Safran enthielt fremden Farbstoff. *Preßhefen.* In drei Proben wurden bis 50% Kartoffelstärke ermittelt. *Kaffee.* Havarierte Bohnen waren künstlich aufgefärbt. *„Nährkaffee"* bestand aus gemahlenen Eicheln u. Cichorie. *Feigenkaffee* war mit Rübe, Eichelmehl u. gemahlenen Pflaumenkernen versetzt. *Verschiedene Mehlsorten.* Es kamen 4 verdorbene, 2 mit Buchweizen verfälschte u. 2 mutterkorn-, bezw. schimmelhaltige vor. *Milch.* 3 hatten schlechten Geschmack infolge Unsauberkeit im Stall, 1 Probe war mit W. gestreckt u. abgerahmt. *Wachs.* 2 Proben enthielten Paraffin u. Stearin, 1 Probe Ceresin. *Weine.* Waren verfälscht mit fremden Pflanzenfarbstoffen, 1 Süfswein erwies sich als Artefakt, 1 Probe Wein enthielt zu viel A. u. SO_2 (0,1773 g pro l) u. 1 Probe endlich Zn. (RFa. 3. 202—3. Wien. Lab. d. Apoth.-Ver.) HEFELMANN.

de Molinari, *Fälschungen in Belgien.* 3 *Liköre* waren mit Fuchsin gefärbt, 5 *Senfmehlproben* mit Mehl versetzt; 1 Bayrisch *Bier* enthielt Salicylsäure, 1 Probe gemahlener *Kaffee* viel Cichorie; aufserdem kam stark abgerahmte Milch vor. Zur *Erkennung von Cichorie* im gemahlenen Kaffee wirft Vf. eine Probe in ein Spitzglas mit W.

Kaffee schwimmt oben u. wird schwer benetzt, Cichorie dagegen saugt sich schnell mit W. an u. sinkt zu Boden. Ä. entzieht Cichorie nur 6 Tle., Kaffee dagegen 15—16 Tle., A. Kaffee 26%, Cichorie dagegen 67% der Trockensubstanz. U. Mikr. zeigt Cichorie Luftröhren u. Gefäßbündel, welche man bei Kaffee nie findet. 7 *Butter*proben enthielten Margarine. — Die Hehner'sche Zahl reiner Butter variierte zwischen 86,75 u. 87,95, u. betrug im Mittel 87,57; 1885 dagegen 87,28; 1886 87,37; 1887 87,06. (RFa. 3. 203—4. Liege. Staats-Lab.) Hefelmann.

Quantin, *Fälschung von Kupfersulfat.* Vf. fand eine große Anzahl von Proben mit Eisenvitriol, zwei klein krystallisierte Proben, von schönem Aussehen mit 10, bezw. 11% Kaliumsulfat verfälscht. Da ähnliche Fälschungen ebenso leicht durch $NaSO_4$, $MgSO_4$ u. $(NH_4)_2SO_4$ ausgeführt werden können infolge der Fähigkeit des $CuSO_4$, mit obigen Sulfaten schön blau gefärbte Doppelsalze zu bilden, so verdienen die Beobachtungen des Vf.s besondere Aufmerksamkeit. (RFa. 3. 205—6. Loiret. Lab. departemental.) Hefelmann.

Technische Chemie.

Leopold Pszczolka, *Verbesserungen in der Erzeugung von Flußeisen.* Ausgehend von der praktischen Erfahrung, daß bei genau gleicher chemischer Zus. ein basischer Flußstahl sich stets weicher zeigt, als ein im sauren Prozesse erzeugter, hat sich Vf. bemüht, beim Thomas- oder basischen Herdschmelzverfahren einen Stahl oder ein Flußeisen von gleichmäßiger Beschaffenheit zu erzeugen. Dieser Zweck wurde durch Zusatz von kieselsäurehaltigen Materialien erreicht, wodurch die Eisenoxydoxydulverbb. verschlackt werden, u. eine Ausgleichung der verschieden gekohlten Teile eines solchen Bades ermöglicht wird. Das wie gewöhnlich ausgefrischte Metall wird in flüssigem Zustande, unter möglichstem Zurückhalten der basischen Schlacke, in eine entsprechend vorgewärmte, auch unter Umständen von außen heizbar gemachte Pfanne gegossen. Während des Einfließens, vor oder nach demselben, setzt man stark SiO_2-haltige Substanzen, z. B. Schlacken, Glas, Quarz, Feldspat oder andere SiO_2-haltige Mineralien oder künstliche Mischungen aus SiO_2 mit Alkalien, Erdalkalien oder dergl. bestehend, in geschmolzenem oder festem Zustande, warm oder kalt, in Pulverform oder beliebiger Stückgröße zu u. läßt diese Substanzen auf das Metall einwirken. Das Verfahren kann auch vorgenommen werden in einem aus feuerfesten Material dargestellten Kasten, einer Kammer oder einem ähnlichen Behältnis, oder in einem gewöhnlichen sauren Herdschmelzofen, oder in einem Herdschmelzofen, dessen Herd eine bewegliche Pfanne bildet, die dann zum feststehenden Gewölbe heranbewegt und durch hydraulische Apparate an dasselbe u. an die Einströmungskanäle angeschlossen werden kann. Je nach der größeren oder geringeren Oxydation des Eisenbades beträgt die Dauer der Operation 1 Stde. bis zu weniger als 1 Minute. Die Menge des zuzuführenden SiO_2-haltigen Materiales läßt sich nur durch die Praxis bestimmen; als Maximum gelten für 100 kg Metallbad 25 kg einer 60% SiO_2-haltigen Substanz, 13 kg einer 70%, 9 kg einer 80% u. 7 kg einer 90% SiO_2 enthaltenden Substanz. Es empfiehlt sich, stets nur über 80%ige Substanz zu wählen. Ist die genügende Dauer der Einw. auf das Eisenbad erreicht, so kann man die bei diesem Verfahren stets in geringerer Menge nötigen Rückkohlungszusätze in beliebiger Art zusetzen; oder man läßt das von Oxydoxydulen befreite und „ausgeglichene" Metall in eine gewöhnliche Pfanne fließen, nimmt für erst die Rückkohlung vor u. vergießt dann das Metall.

Zur Erzeugung weichsten Flußeisens wird das entkohlte u. entphosphorte Metall, wie beschrieben, von Oxyden befreit u. dann unmittelbar, ohne Zusatz eines Reduktionsmittels, vergossen. Das Metall besitzt keine Kürze u. erlangt eine ausgezeichnete

Schweifsbarkeit. — Das Verfahren ist durch D.R.P. 52 348 geschützt. (St. **10**. 611—12. [Mai] Graz.) HEFELMANN.

W. H. Wahl, *Über die elektrolytische Abscheidung von Platin.* Die meisten Bäder, die zum Platinieren von Gebrauchsgegenständen vorgeschlagen sind, leiden an dem Übelstande, dafs sie nach kurzer Anwendung infolge Verringerung des Platingehaltes oder Ansammlung von Zersetzungsprodukten ihre Wirksamkeit einbüfsen u. dann nur mit grofser Mühe zu regenerieren sind. Das bei der elektrolytischen Bekleidung mit anderen Metallen angewandte Verfahren durch Benutzung einer Anode desselben Metalls das Bad konstant zu erhalten, läfst sich beim Platin nicht anwenden, weil das Metall sich nicht l.; wurde eine mit Platinmohr überzogene Retortenkohle als Anode verwandt, so lösten Sauerstoffsäuren auch dann das Metall nicht u. aus HCl, in der es sich l., schied sich an der Kathode das Platin schwammig ab. Um das Bad konstant zu erhalten, erwies es sich am zweckmäfsigsten *Platinhydroxyd* von Zeit zu Zeit zuzusetzen. Als Elektrolyten werden vorgeschlagen eine Lsg. von Platinhydroxyd in Alkali, der zweckmäfsig eine kleine Menge Natriumacetat zugefügt wird, eine Lsg. von Platinoxalat aus Oxalsäure u. Platinhydroxyd bereitet, und eine durch Behandlung von Platinhydroxyd mit Phosphorsäure in der Hitze hergestellte Platinphosphatlösung. Alle drei Bäder werden durch zeitweilige Zufügung von Platinhydroxyd, im Falle des Oxalates auch noch von Oxalsäure bei unbegrenzt langer Benützung brauchbar erhalten, u. geben glänzende, silberweifse, festhaftende Überzüge von Platin auf poliertem Kupfer u. Messing direkt, auf Stahl, Nickel, Zinn, Zink, Neusilber nur nach vorangehender Verkupferung im Cyanidbade. Für die Darst. der einzelnen Lsgg. werden genaue Vorschriften gegeben. (FRANKLIN Inst. Chem. Sekt. [20/5.*]; ChN. **62**. 33—35 u. 40—41.) BODLÄNDER.

Gustav Flourens, *Neue Beobachtungen aus der Praxis über die Umwandlung des krystallisierbaren Zuckers in unkrystallisierbaren bei der Raffinerie und über den Ausbeuteverlust infolge der Gegenwart der Glykose.* Die Glykose bewirkt eine Invertierung von Rohrzucker u. aufserdem eine Vermehrung der Menge unkrystallisierbaren Rohrzuckers. Namentlich bei der Zuckerfabrikation zur Kandiafabrikation, weniger bei der Brotarbeit begünstigt die in den Sirupen enthaltene Glykose die Zerstörung des krystallisierbaren Zuckers unter dem Einfluís der Wärme. Die geringe Alkalität, welche man in den Prodd. erhalten kann ohne die Krystallisation zu erschweren, verhindert diese Veränderung nicht. Bei der Ausbeuteberechnung der glykosehaltigen Zucker mufs der Verlust durch den Glykosegehalt in betracht gezogen werden u. zwar mit dem Koëffizienten 2. (Sucr. **35**. Nr. 9, 10 u. 11; ZRüb. 1890. 488—98.) BODLÄNDER.

E. Steiger, E. Schulze u. E. Auer-Schollenberger, Zürich. *Verfahren zur Reindarstellung von unvergärbarem, krystallisiertem Zucker, bezw. einen dem Gummi arabicum ähnlichen Klebstoff aus Kleie und anderen Getreideabfällen.* Die Kleie von Cerealien enthält einen von den Erfindern Metaraban genannten Körper, der unl. in k. u. h. W. u. in k. 1%ig. Kalilauge ist u. beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in einen krystallisierbaren unvergärbaren Zucker, beim Erhitzen mit Alkalien oder alk. Erden in einen dem arabischen Gummi ähnlichen Klebstoff übergeht. Um den Zucker oder den Klebstoff rein zu gewinnen, wird durch Behandlung mit k. W. aus der Kleie die Stärke entfernt, dann werden durch Erhitzung mit einer etwa 1%ig. Lsg. von NH_3 oder von Kochsalz die Proteïnstoffe in Lsg. gebracht und es hinterbleibt nur die das Metaraban enthaltende Zellschicht. Aus dieser wird durch Kochen mit Säuren der Zucker oder durch Kochen mit alk. oder erdalk. Lauge der Klebstoff abgeschieden, vom Zellstoff abgepreíst, neutralisiert, geklärt u. eingedampft. Über die Verwendung des Zuckers wird nichts angegeben, der Klebstoff soll grofse Klebkraft besitzen, der Zellstoff soll zur Papierfabrikation verwendet werden, die

ammoniakalische Lsg. der Proteïnstoffe soll nach dem Neutralisieren mit Phosphorsäure u. Eindampfen ein Futtermehl von hoher Nährkraft geben. (DRP. 51943; ZRüb. 1890. 498—500.) BODLÄNDER.

Karl Amthor, *Über Grenzzahlen und Essigstich.* Vf. kritisiert den von der Kommission für Weinstatistik in Karlsruhe am 11. u. 12/4. gefafsten Beschluſs zur Beurteilung des Essigstiches der Weine, welcher wie folgt, lautet: „Als geneigt zum Stich ist ein Weifswein mit 0,080%, ein Rotwein mit 0,120% Essigsäure, als verdorben u. nicht mehr zum Genusse geeignet, ein Weifswein mit 0,12%, u. ein Rotwein mit 0,16% Essigsäure zu beurteilen". Vf. wendet gegen diesen Beschluſs ein, daſs ein Wein nur dann als stichig bezeichnet werden kann, wenn ein Fl. seines A. durch Entwickelung des Essigpilzes in Essigsäure umgewandelt wurde u. der Wein den charakteristischen Geschmack u. Geruch angenommen hat. Es muſs ein Unterschied gemacht werden zwischen der flüchtigen Säure, welche durch die Hefe gebildet wird (die ebenfalls gröſstenteils aus Essigsäure besteht), u. derjenigen, welche einer nachträglichen Bakterienwirkung ihre Entstehung verdankt u. den Essigstich kennzeichnet. Zur Erkennung des Essigstiches giebt es nach dem Vf. nur zwei Argumente: 1. Die untrügliche Kostprobe, wenn starker Stich vorhanden; 2. die Bestimmung der flüchtigen Säuren in gewissen Zeitintervallen. Ist ein Wein stichig, so nehmen die flüchtigen Säuren beständig zu. Bei zweifellos stichfreien Weifsweinen fand Vf. 0,1229 u. 0,0857%; bei zwei Weifsweinen, welche aus Reinkulturen von zwei verschiedenen Rassen des Sacch. apiculatus u. sterilisiertem Most darst. wurden, 0,1305 u. 0,1065%; bei neun Hefeweinen (aus Weinhefe abgepreſst) 0,0972—0,2729% flüchtige Säure. Tresterweine, ebenso südliche dicke Rotweine (selten weniger als 0,16%, vielfach mehr als 0,2%) haben nach den Wahrnehmungen des Vf's. beträchtliche Mengen flüchtiger Säuren, ohne daſs ein Stich bemerkbar wäre. Der Essigstich wird nach Meinung des Vf's. nicht durch Essigsäure allein bedingt, sondern durch Zusammenwirken des den stichigen Weinen eigentümlichen Bouquets u. einer gewissen Menge Essigsäure, welche beide einer Bakterienwirkung ihr Dasein verdanken. Vf. warnt in diesem Falle, wie im allgemeinen bei der Beurteilung der Weine, vor Aufstellung absoluter Grenzzahlen. (ChZ. **14**. 869.) HEFELMANN.

A. N. Almedingen, *Untersuchung russischer Weine.* Die Weine stammten aus erster Hand. Die Methoden waren die in Deutschland gebräuchlichen. Die bessarabischen Weine zeichneten sich durch hohen Gehalt an flüchtigen Säuren aus, was auf die unzweckmäſsige Bereitung zurückzuführen ist; im allgemeinen nähert sich aber deren Zus. der der französischen Tischweine. Das Verhältnis von A. zu Glycerin ist bei Rotweinen 8,2—7,6, bei Weifsweinen 7,5—6,6. Die Taschkenter Weine zeichnen sich durch hohen Gehalt an miner. Subst., die roten überdies durch hohen Extraktgehalt aus. Das Verhältnis von A. zu Glycerin ist bei Taschkenter Rotweinen 9,5—6,15, bei Weifsweinen 8,4—6,0. (Sitzungsprot. der chem. Sect. des 8. russ. Naturf.- u. Ärztekongr. 30/12.*; Ž. **22**. I. 78.) JANEČEK.

H. Graham Aldous, *Der relative Wert des Malzes.* Vf. bespricht die Notwendigkeit, Gerste u. Malz vor dem Einkaufe zu prüfen. (Trans. Labor. Club. **3**. 140 bis 147. Juni.) SACHSSE.

Bau, *Über die scheinbare Zunahme des Dextringehaltes in Bierwürzen während der Gärung.* Bei Untersuchung einer Würze in den verschiedenen Stadien der Gärung ergaben sich folgende Zahlen:

Zeit in Tagen	Grad Balling	D. 15	in 100 g Maltose	in 100 g Dextrin	in 100 ccm Maltose	in 100 ccm Dextrin
1	10,50	1,0419	7,92	1,55	8,25	1,62
2	10,10	1,0402	7,25	1,58	7,54	1,64
3	9,44	1,0375	6,91	1,63	7,17	1,69

Zeit in Tagen	Grad Balling	D. 15	in 100 g Maltose	in 100 g Dextrin	in 100 ccm Maltose	in 100 ccm Dextrin
4	8,49	1,0336	5,83	1,81	6,03	1,87
6	6,50	1,0256	3,98	2,33	4,08	2,39
7	5,80	1,0227	3,19	2,48	3,26	2,54
8	5,36	1,0210	3,02	2,30	3,08	2,33
10	4,85	1,0192	2,66	2,31	2,71	2,35
24	3,95	1,0153	1,68	2,51	1,80	2,57.

Das fertige Bier enthielt in 100 g 2,85 Gewichts% A. u. 5,00% Extrakt (Balling). Die Zunahme an Dextrin betrug also in 100 ccm 0,95% oder für 100% Extrakt 9,05%. — Auf Verdunstung kann die Zunahme des Dextrins nicht zurückgeführt werden u. auch die Fehlerquellen der Analysen können die grofsen Differenzen nicht erklären. Vf. hält die von Brown u. Morris aufgestellte Hypothese der Bildung von Amyloinen (**90.** I. 844) für die annehmbarste Erklärung; die Amyloine reduzieren danach Fehling'sche Lsg., sind teilweise vergärbar u. hinterlassen nach der Gärung Substanzen, welche analytisch mit als Dextrine bestimmt werden. (WBr. **7.** 710—11.) Bodländer.

F. Schütt, *Die Keimungswärme des Malzes.* In einer früheren Mitteilung (**88.** 184) hat Vf. die Atmung des Malzes in ihrer Abhängigkeit von äufseren Einflüssen besprochen. Infolge einer Anregung durch Delbrück hat Vf. nunmehr auch die bei dieser Atmung entstehende Wärme, sowie deren Beseitigung durch den Mälzer einer Untersuchung unterzogen. In der oben genannten Arbeit war gezeigt worden, dafs von 100 kg auf die Tenne gebrachter Malztrockensubstanz während einer neuntägigen Keimperiode 10,91 kg CO_2 erzeugt werden, welche in erster Linie aus der Stärke stammt. Berücksichtigt man, dafs auch von dem Fette des Korns ein Teil mit verbrannt wird, der etwa 0,4% des Ganzen beträgt, so läfst sich berechnen, dafs von 100 kg Malztrockensubstanz 6,01 kg Stärke u. 0,4 kg Fett verbrannt werden mufsten, um jene CO_2-Menge zu liefern. Nach den von Stohmann ermittelten Verbrennungswärmen der Stärke u. des Fettes wird dadurch eine Gesamtwärme von 28 540 cal. entwickelt, welche zunächst das Malz selbst erwärmen. Nach Berechnung des Vf's. würden die 28 540 cal. im stande sein, das Malz auf 260° zu erwärmen, wenn keine Wärme während der Keimung verloren ginge. Nimmt man an, dafs das Malz mit einer Temperatur von 9°R. auf die Tenne kommt, u. dasselbe am letzten Tage die Temperatur von 15½° R. erreicht, so beträgt die Erwärmung 8° C., u. die hierzu verbrauchte Wärme $8 \times 115 = 920$ cal. (115 ist nach Rechnung des Vf's. die Anzahl der Calorien, welche 100 kg Malztrockensubstanz zur Temperaturerhöhung um 1° verbrauchen). Man behält also von der erzeugten Wärme von 28 540 nach Abzug von 920 noch 27 620 cal., welche durch direkte Ausstrahlung oder durch Übertragung an die umgebende Luft, oder durch Verdunstung verloren gehen. Da indessen nichts mehr von Bedeutung ist, als dafs dem Malze sein W. möglichst lange erhalten bleibt, so hat man die Frage zu beantworten, wie hat man die Ventilation einzurichten, um dem Malze möglichst viel Wärme u. doch möglichst wenig W. zu entziehen. Die erste Bedingung hierzu ist, dafs die in das Malz eingeleitete Luft möglichst mit Feuchtigkeit gesättigt ist, was in allen pneumatischen Mälzereien ziemlich vollkommen erreicht ist, indem die Luft bei ihrem Eintritte immer 97—100% relative Feuchtigkeit aufweist. Die gleiche relative Feuchtigkeit nur bei etwas höherer Temperatur zeigt sie beim Verlassen des Malzes. Ihr absoluter Wassergehalt mufs also gröfser geworden sein, u. es fragt sich nun, wie stellt sich diese Wasserentnahme im Verhältnisse zu der mitgeführten Wärme, je nachdem man die Luft kälter oder wärmer in das Malz einleitet u. dieselbe sich darin mehr oder weniger erwärmen läfst. Vf. teilt in dieser Beziehung eine Tabelle mit, welche zunächst die Luftmenge angiebt,

welche beim Durchstreichen eines beliebigen Malzquantums diesem 1 kg W. entzieht, wenn sie beim Ein- u. Austritte die gleichzeitig angegebenen Temperaturen besitzt. Die folgenden Zahlen geben dann die Wärmemengen an, die bei dieser Ventilation dem Malze entzogen werden.

Die Menge der Ventilationsluft interessiert zunächst aus Gründen der Sparsamkeit. Während für 192 kg Quellmalz etwa 5000 cbm Luft genügen, wenn man dieselbe im Malze sich um 6° erwärmen läfst, sind bei einer Erwärmung derselben um nur 2° etwa 14000 cbm erforderlich. Dieser gröfsere Kraftverbrauch wird nicht dadurch aufgewogen, dafs infolge der geringeren Erwärmung der Luft im Malze dem letzteren mehr Feuchtigkeit erhalten bleibt, denn die Tabelle zeigt, dafs bei gleich gehaltener Temperatur der aus dem Malze austretenden Luft der Verlust an W. um so geringer ist, je niedriger die Temperatur der Luft beim Eintritte in das Malz gewesen ist. Nach den Erfahrungen des Vf's. dürfte es sich am meisten empfehlen, eine Luft von 8—9° R. zu verwenden, u. die Ventilation so zu regeln, dafs die Luft bei dem Passieren der Junghaufen sich auf etwa 12°, bei dem Passieren der Althaufen auf etwa 16° erwärmt. Im Mittel beträgt dann die Erwärmung 6°, der Luftverbrauch pro 192,3 kg Quellmalz stellt sich auf etwa 5000 qbm, u. der Wasserverlust desselben auf 28 kg. (ZSp. **13**. 203—4. 16/6.) SACHSSE.

Gaston Dommergue, *Bleichen von tierischen Textilfasern durch Natriumhydrosulfit.* Die SCHÜTZENBERGER'sche hydroschweflige Säure, welche bis 1883 fast nur zur Hydrosulfitindigoküpe, sowie zum Bleichen von Federn verwendet wurde, hat seit dieser Zeit beim Bleichen von Wolle u. Seide ausgezeichnete Resultate geliefert. Die Fasern werden gut ausgelaugt u. erhalten das sehr gesuchte sammetartige Aussehen. Die Darst. des Natriumhydrosulfites geschieht nach SCHÜTZENBERGER's Angaben wie folgt: In einen Tannenholzbottich giebt man 500 l W. u. etwa 300 l Natriumdisulfit von 35—40° B. u. fügt darauf neue Zn-Abfälle hinzu bis an das Niveau der Fl., wobei das Metall nur $^1/_4$ des ganzen Volums ausmachen darf. Man bedeckt den Bottich, worauf sich das Zn ohne H-Entwickelung löst. Um eine zu grofse Temperaturerhöhung zu vermeiden, leitet man mittels thönerner Röhren einen Wasserstrom durch die Mischung. Nach einer Stunde ist die Rk. beendet; man füllt in stets voll zu haltende Bottiche ab, bedeckt u. läfst wenigstens 12 Stdn. stehen. Zinknatriumsulfit scheidet sich reichlich in Krystallen aus; die überstehende Lauge repräsentiert die Bleich-Fl. Das mit angesäuertem (HCl) W. gereinigte Zn kann zu einer neuen Darst. wieder verwendet werden. Bei Berührung mit der Luft verwandelt sich das Natriumhydrosulfit unter Wärmeentbindung in Disulfit.

Zum Bleichen gieſst man das Hydrosulfit in einen 1000 l-Bottich, verdünnt es mit dem gleichen Volum W., mischt die Fl. gut durch u. führt das erst durch Soda, dann durch Seifenbad passierte Bleichgut ein, bedeckt den Bottich u. läfst 6 Stdn. stehen. Darauf nimmt man die Waare heraus, ringt die Strähne aus — die Stücke passieren fichtene Preſswalzen — u. spült sofort mit filtriertem W. aus, da sich die gebleichten Fasern bei Berührung mit der Luft erwärmen u. bei 70—80° vollständig verderben. Bisweilen sind die so gebleichten Stücke beim Verlassen der Presse marmoriert infolge eingedrungenen Zinknatriumsulfites. Die Stücke kommen dann in ein kaltes, stark verd. HCl-Bad u. werden mit viel W. gewaschen. Die Kosten der Bleiche für 10 kg Fasern belaufen sich nur auf M. 1,08. Das Verfahren scheint nach Ansicht des Vf's. berufen zu sein, die gewöhnlichen Bleichverfahren mit gasförmiger oder wss. SO_2 zu verdrängen. (Msc. [4.] IV. 684—85. Paris.) HEFELMANN.

Alex. Lainer, *Zur Reduktion der Silberrückstände.* Vf. machte in seiner früheren Mitteillung (**90**. II. 284) darauf aufmerksam, dafs es sich häufig empfiehlt, auch AgCl-, AgBr- u. AgJ-Rückstände in den alten Fixierbädern zu lösen u. sodann erst die Reduktion aus der Leg. vorzunehmen. Meistens ist es dann nötig, diese

zu lösenden Ag-Verbb. mit einer h. Laugensteinlsg. zu durchtränken, durch Umrühren mit einem dicken Glasstabe einen feinen Brei herzustellen, den man nach u. nach in Fixiernatronlsg. einzutragen hat. Bei sauer reagierenden Rückständen ist dieser Modus unerläfslich.

Will man die Auflösung der Ag-Haloide umgehen u. sie direkt nach des Vf's. Methode reduzieren, so giebt man das Ag-Haloid in ein entsprechend grofses Gefäfs u. strebt eine gute Verbreiung der M. mit h. Laugensteinlsg. an. Nun gieſst man allmählich eine klare, sehr verd. Reduziersalzlsg. unter fortwährendem Umrühren der M. zu. Die Reduziersalzlsg. wird unmittelbar vor der Verwendung mit k. Laugensteinlsg. neutralisiert. Mit 1 kg Reduziersalz reduzierte Vf. ca. 400 g AgCl. Nach dem Zusatze der Reduziersalzlsg. wird die M. sofort schwarz; nach dem ersten Aufschäumen erwärmt die M. unter Umrühren u. Zusatz neutralisierter Reduziersalzlsg., bis alle Ag-Haloide reduziert sind. Der schwarze Ag-Schlamm wird durch Dekantieren mit W. ausgewaschen, bis das letzte Waschwasser mit $AgNO_3$-Lsg. klar bleibt. Das Ag wird in HNO_3 gel. u. die Lsg. behufs Abscheidung noch vorhandener Ag-Haloide mit W. verd. Nach einigen Tagen ist die Lsg. klar geworden, wird zur Krystallisation eingedampft, u. die erhaltenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt. (D. **276**. 265—67. Wien. Labor. d. k. k. Lehr- u. Vers.-Anst. f. Phot. u. Reprod.-Verf.) HEFELMANN.

Edward Geo Ballard, *Ein neues Actinometer.* Der Apparat beruht auf der Vergleichung der Geschwindigkeiten, mit welchen das Phosphoreszenzlicht eines zum Maximum der Phosphoreszenz erregten mit BALMAIN'scher Leuchtfarbe (Calciumsulfid) bestrichenen Papiers nach beendeter Belichtung abblafst bis zur nämlichen Intensität, die das Licht besitzt, welches von dem zu photographierenden Gegenstand ausgestrahlt wird. Das Phosphoreszenzlicht des Calciumsulfids hat blaue Farbe; um einen Vergleich zu ermöglichen, wird der zu photographierende Gegenstand nicht direkt beobachtet, sondern durch blaues Glas und die Intensität des Lichtes, welches von dem Gegenstande ausstrahlt, wird dadurch verringert, dafs das blaue Glas mit Ölpapier überzogen wird. Um Calciumsulfid bis zum Maximum der Phosphoreszenz zu erregen, ist keine lange oder starke Belichtung nötig; es genügt auch bei sehr verschiedenen Helligkeiten das Papier 30 Sekunden dem Tageslicht auszusetzen, um ein immer gleiches Maximum der Phosphoreszenz zu erreichen. Das innen geschwärzte Rohr (Fig. 27) ist mit der Fallklappe *A* versehen, in welcher sich von links nach rechts befinden: eine farblose Glasplatte, darauf die in transparentes Papier eingehüllte blaue Glasplatte (*a*), dann die mit Leuchtfarbe bestrichene Pappe *b*,

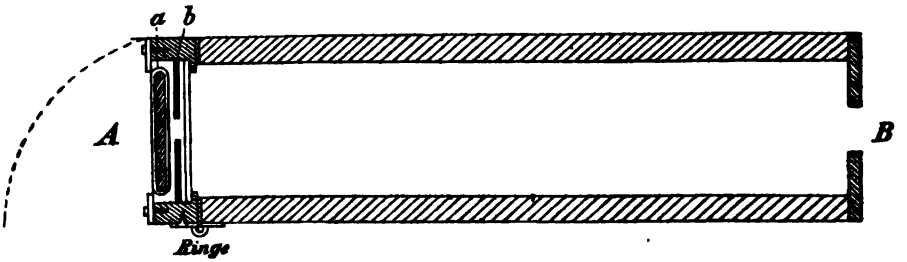


Fig. 27.

in der sich eine zentrische Öffnung befindet, u. wieder eine farblose Glasplatte. Zur Anwendung richtet man das Rohr gegen den Gegenstand, dessen Lichtstrahlen zu messen sind, läfst die Klappe fallen, so dafs das volle Tageslicht auf die mit Leuchtfarbe bestrichene Seite von *b* fällt, schliefst nach 30 Sekunden die Klappe wieder u.

beobachtet, das Auge bei *B* befindlich, in welcher Zeit das von dem Gegenstand ausgestrahlte, durch *a* geschwächte u. gefärbte Licht, welches durch die zentrische Öffnung in *b* in das Auge dringt, die gleiche Intensität besitzt, wie das von *b* ausgestrahlte Phosphoreszenzlicht. Anfangs ist dieses so hell, daſs die runde Öffnung dunkel erscheint; allmählich verblaſst es, bis das ganze Gesichtsfeld gleich hell ist, die Öffnung verschwindet. Je intensiver das von dem Gegenstande ausgestrahlte Licht ist, um so eher tritt gleiche Belichtung des Gesichtsfeldes ein. Hat man an einem Tage auf einer Platte nach Exponierung von einer Sekunde ein gutes Negativ erhalten und gleichzeitig im Actinometer nach 10 Sekunden gleiche Helligkeit des ganzen Gesichtsfeldes, so wird man, wenn bei anderer Beleuchtung 40 Sekunden verstreichen, ehe im Actinometer dasselbe eintritt, 4 Sekunden exponieren müssen, um ein gutes Negativ zu erhalten. Für langsamere oder schnellere Platten sind andere Vergleichszahlen nötig; für Platten bestimmter Empfindlichkeit ist der Faktor der richtigen Exponierzeit leicht ein für allemal festzustellen, so daſs man nie die Gefahr der Unter- oder Überexponierung hat. (JSI. **9**. 469—71; Liperpool Section. [7/5.*].) BODLÄNDER.

Ferdinand Hurter und **V. C. Driffield**, *Photochemische Untersuchungen und eine neue Methode zur Bestimmung der Empfindlichkeit photographischer Platten.* Ein Negativ ist vollkommen, wenn die durch seine einzelnen Teile durchgelassenen Mengen Licht umgekehrt proportional den von den entsprechenden Teilen des photographierten Gegenstandes ausgestrahlten Mengen Licht sind. Läſst von der Lichtmenge J eine Schicht von nAtomen Silber eine Lichtmenge $= {}^1/_m J$ hindurch, so geht durch eine Schicht von 2 nAtomen die Lichtmenge $({}^1/_m)^2 J$ von 3 nAtomen $({}^1/_m)^3 J$ von onAtomen $({}^1/_m)^o J$; denn von dem durch die erste Schicht von nAtomen gegangenen Licht ${}^1/_m J$ wird in der zweiten ein ebenso groſser Bruchteil als in der ersten absorbiert, und es passiert durch sie nur ${}^1/_m \times {}^1/_m J = ({}^1/_m)^2 J$ u. s. w. Das Gesetz wurde auch experimentell an Lggg. von Indigo und chinesischer Tusche geprüft. Es folgt daraus, daſs die Menge des reduzierten Silbers bei einem vollkommenen Negativ an den einzelnen Stellen proportional sein muſs den Logarithmen der Lichtintensitäten, die von den entsprechenden Stellen des photographierten Gegenstandes ausgesandt werden. Um die Menge des ausgeschiedenen Silbers prüfen zu können, haben die Vff. einen Apparat konstruiert, der auf dem Prinzip des BUNSEN'schen Photometers beruht; es wird ein Papier von zwei Seiten beleuchtet, bis ein darauf befindlicher Fettfleck unsichtbar wird; dann wird vor die eine Lichtquelle eine belichtete, entwickelte, fixierte, gewaschene und getrocknete Platte gebracht und durch Verschiebung des Papiers gemessen, wieviel dadurch die Intensität der einen Lichtquelle geschwächt worden ist; die Skalen sind so eingerichtet, daſs man direkt die Logarithmen der durchgelassenen Lichtmenge, also die Dichte des Silbers auf der Platte ablesen kann. Immer wurde gleichzeitig eine nicht belichtete, sonst gleiche Platte ebenso behandelt und die von dieser absorbierte Lichtmenge in Abzug gebracht. Mit Hilfe dieses Apparates wurde untersucht, welchen Einfluſs die Dauer der Entwickelung und die Art des Entwicklers auf die Dichte des auf den Platten ausgeschiedenen Silbers habe. Die bei der Belichtung angewandte Lichtwirkung wurde in Kerzenmetersekunden gemessen, so daſs die Einheit der Exponierung die während einer Sekunde von einer Normalkerze, die sich in einem Meter Entfernung befindet, ausgeübte Einwirkung auf die Platte ist. Für den Eisenoxalatentwickler ergab sich, daſs die Dichte des ausgeschiedenen Silbers unter sonst gleichen Bedingungen mit der Entwickelungsdauer zunimmt, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze, und daſs, wenn die Dichte nach Erreichung der Grenze $= D$ ist, die nach einer Entwickelung von t-Minuten erreichte Dichte D_t ausgedrückt wird durch die Gleichung $D_t = D(1-\alpha^t)$, worin α eine von der Stärke der Belichtung, der Natur der empfindlichen Platte, der Konzentration des Ent-

wicklers, der Temperatur u. s. w. abhängige Gröfse ist. Haben auf zwei Stellen einer Platte zwei Lichtstärken eingewirkt, die bei Entwickelung bis zur Grenze zu den Dichten D_1 und D_2 des reduzierten Silbers führen würden, so ist nach einer Entwickelung von kürzerer Dauer:

$$d_1 = D_1(1-\alpha^t)$$
$$d_2 = D_2(1-\alpha^t),$$

also $\frac{d_1}{d_2} = \frac{D_1}{D_2}$, d. h. es ist durch Variierung der Dauer der Entwickelung nicht möglich, das Verhältnis zu ändern, in dem die durch zwei verschieden starke Lichteindrücke auf einer Platte erzeugten Dichten des ausgeschiedenen Silbers zu einander stehen. Das Verhältnis ist von der Entwickelungsdauer unabhängig; es ist aber auch, wie fernere Versuche ergaben, unabhängig von der Art des Entwicklers und kann auch durch „Verstärkung" nicht geändert werden. Der Photograph hat nur die Wahl, ob er die Grenze der Entwickelung erreichen will, und in welcher Zeit er einen bestimmten Grad der Entwickelung erreichen will, und kann danach die Art des Entwicklers und die Entwickelungsdauer wählen, er kann aber nicht das Verhältnis von hell zu dunkel durch die Entwickelung ändern. Das Verhältnis von hell zu dunkel ist aber bei verschiedenen Platten bei gleichem Verhältnis in den Exponierungen verschieden, es hängt also von der Natur der lichtempfindlichen Schicht ab. Bis zu einem bestimmten Grade der Exponierung — in Kerzenmetersekunden ausgedrückt — nimmt die Dichte des Silbers proportional der Exponierung zu; es ist dies die Periode der Unterexponierung. Es folgt dann eine Periode — die der „vollkommenen Darstellung" —, in der sich die Dichten des reduzierten Silbers verhalten wie die Logarithmen der Exponierungen; innerhalb der von dieser Periode eingenommenen Grenzen ist es also möglich, vollkommene Negative zu erhalten. Es gelingt dies durch genaue Innehaltung einer bestimmten Zeit der Exponierung in bezug auf die Lichtintensität. In der dritten Periode der Überexponierung nimmt die Dichte des Silbers mit der Dauer der Exponierung nicht mehr zu; die am stärksten belichteten Stellen werden also nicht mehr dunkler, wohl aber die schwächer belichteten und das Verhältnis der Dichten des Silbers entspricht nicht mehr dem von einem vollkommenen Negativ erforderten. Theoretisch noch nicht vollkommen aufgeklärt, aber praktisch von geringer Bedeutung ist die Erscheinung, daſs bei noch längerer Exponierung das Negativ in ein Positiv übergeht. Zur Erklärung der Erscheinungen gehen Vff. von der Annahme aus, daſs von dem auf eine Platte fallenden Lichte nur der Teil photographisch wirksam wird, der weder reflektiert, noch durchgelassen wird, sondern nur der Teil, welcher absorbiert wird; aber auch von diesem Lichte kommt dasjenige nicht zur Geltung, welches von bereits verändertem Silberbromid absorbiert wird. In der Periode der Unterexponierung befindet sich nur wenig verändertes Silberbromid auf der Platte, und fast die Gesamtmenge des absorbierten Lichtes ist photographisch wirksam. Bei längerer Exponierung bildet sich immer mehr verändertes, d. h. in den Zustand übergeführtes Silberbromid, daſs es durch den Entwickler zu Silber reduziert wird, u. das durch die Exponierungseinheit veränderte Silberbromid ist in jedem Moment abhängig von dem schon vorhandenen veränderten Silberbromid, also von der bis zu dem Moment erfolgten Exponierung. Die Dichte des nach der vollendeten Entwickelung ausgeschiedenen Silbers läſst sich nach der Gleichung:

$$D = \gamma \log\left(O-(O-1)\beta^{\frac{Jt}{i}}\right)$$

als eine Funktion der Absorptionskraft der unveränderten Platte (O), der Exponierung (Jt) und der Trägheit (i), welche das Silberbromid der veränderten Wirkung des Lichtes entgegenstellt, ausdrücken. Die Gleichung wurde unter Bestimmung von O für blaues Licht experimentell bestätigt. Für praktische Zwecke brauchbarer ist

die angenäherte Formel: $D = \gamma (\log It - C)$. Aus der Hauptgleichung ergiebt sich die Möglichkeit, ein festes Maſs für i, bezw. für $\frac{1}{i}$, den Ausdruck für die Geschwindigkeit einer Platte, zu finden. i drückt aus, bei welcher geringsten Exponierung auf der Platte ein vollkommenes Negativ entsteht und ist in Kerzenmetersekunden gemessen. Es ergiebt sich mit einigen für die Periode der „vollkommenen Darst." zulässigen Annäherungen die nur für diese Periode giltige Gleichung: $\log i = \frac{D_2 \log E_1 - D_1 \log E_2}{D_2 - E_1}$, worin D_1 und D_2 die nach den Exponierungen E_1 und E_2, Entwickelung und Fixierung auf der Platte erreichten Dichten des Silbers ausdrücken. Ist i für eine Platte bekannt, so läſst sich daraus berechnen, welche Exponierungsdauer bei gegebener Lichtstärke nötig ist, um ein vollkommenes Negativ zu erhalten. Die anzuwendende Exponierung kann durch den Aktinographen gefunden werden, wenn i bekannt ist. (JSI. **9**. 445—68; Liverpool Section. [7/5.*].). BODLÄNDER.

F. W. Boam, *Einfacher Apparat zur Darstellung von Leuchtgas.* Eine eiserne Röhre liegt wenig geneigt in einem Ofen; an ihrem oberen Ende findet ein tropfenweiser Zufluſs von Paraffin, mit Luft gemengt, statt, und das Paraffin wird beim langsamen Herabfließen durch die h. Röhre vergast. Ein am anderen Ende der Röhre angeschmolzenes Leitungsrohr führt das Gas ab nach einem einfachen Gasometer. Der Überschuſs an Öl wird durch ein heberartig wirkendes Rohr am unteren Ende des Erhitzungsrohres entfernt. Der Apparat ist sehr leicht herzustellen und arbeitet fast selbstthätig. (ChN. **61**. 244—45.) BODLÄNDER.

Watson Smith, *Die chemischen Vorgänge bei dem Dinsmore-Proxeſs zur Darstellung von Leuchtgas.* Vf. beschreibt die technischen Verbesserungen, durch die es möglich wurde, das mit Teer beladene Rohgas zu erhitzen, ohne Verstopfungen herbeizuführen (vgl. JOUANNE **90**. I. 555 und CARR **90**. I. 556). Die Möglichkeit, durch Erhitzen des Gases demselben ein gröſseres Volum und zugleich gröſsere Leuchtkraft zu geben, beruht darauf, daſs die höheren Kohlenwasserstoffe in solche von geringerem Molekulargewicht gespalten werden, wodurch das Volum vermehrt, aber die Leuchtkraft vermindert wird, und daſs gleichzeitig gewisse, sonst in den Teer übergehende Bestandteile in Berührung mit den permanenten Gasen in der Hitze in gasförmig bleibende Körper von hoher Leuchtkraft übergeführt werden. Die Untersuchung des Teers, der einmal — A — aus reinem Dinsmoregas, das andere Mal — B — aus einem Gemisch von $^1/_3$ Dinsmoregas und $^2/_3$ gewöhnlichen Gases sich abschied, bei Anwendung gleicher Kohle in beiden Fällen ergab:

	W.	Leichte Öle	Kreosotöle	Anthracenöl	Pech	D.
A	1,1	1,3	16,5	12,1	69,0	1,157
B	7,1	5,4	17,8	8,6	61,1	1,150

Die Verminderung der Benzolkohlenwasserstoffe im Dinsmoreteer steht am deutlichsten mit der Vermehrung der Leuchtkraft des Gases, in welches sie übergehen, in Zusammenhang. Die Verminderung der Phenole erklärt Vf. durch eine Umsetzung derselben mit der rotglühenden Kohle in den Erhitzungsröhren nach der Gleichung: $C_6H_5.OH + C = CO + C_6H_6$; auch ist es möglich, daſs der Wasserstoff des Gases die Reduktion der Phenole bewirkt. Die Vermehrung der Anthracenöle ist vielleicht auf eine Umsetzung des Phenols und Kresols nach der Gleichung zurückzuführen: $C_6H_4{<}\overset{CH_3}{OH} + \overset{CH_3}{OH}{>}H_4C_6 + C_6H_5OH = C_6H_4{<}\overset{CH}{CH}{>}C_6H_4 + C_6H_6 + 2H_2O$. Eine Vermehrung der Leuchtkraft des Gases und gleichzeitig ihres Volums wird auch herbeigeführt, wenn sich die gesättigten KW-stoffe. in Olefine, Acetylene und Wasserstoff spalten. — Namentlich die Bedeutung des letzten Punktes

für den Erfolg des Dinsmoreprozesses hob FOSTER in der Diskussion hervor. Zu beachten sei auch, dafs billigere Kohlensorten, als die bisher zur Gasbereitung angewandten, bei dem Dinsmoregas zur Anwendung kommen können und wirklich kommen. (JSI. **9**. 444—45; London Section. [5/5.*].) BODLÄNDER.

Patente.

A. Artmann, Braunschweig, *Darstellung von Sulfosäuren, bezw. deren Salzen aus von Phenolen befreiten Teerkohlenwasserstoffen zu Desinfektionszwecken.* Die von Phenolen befreiten Teerkohlenwasserstoffe werden sulfuriert u. die in wss. Lsg. gebrachten Sulfosäuren durch Aussalzen abgeschieden. Neutralisiert u. mit Teerkohlenwasserstoff vermischt, sollen diese Säuren als Desinfektionsmittel Verwendung finden. (Pbl. **11**. 352. DRP. 51 515. 1/5. 1889.)

F. Hlawaty, Wien, *Gewinnung von Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Naphtalin Anthracen aus Petroleum, Petroleumrückständen, Steinkohlenteer, Steinkohlenteeröl, Schieferteer, Schieferteeröl, Braunkohlenteer, Braunkohlenteeröl, Paraffin, Vaseline.* Weit über 400° erhitzter Wasserdampf wird in ein ebenfalls über 400° erhitztes Gemenge von 150 Tln. Petroleumrückständen etc., 50—60 Tln. Sägespänen und 25 Tln. Ätzkali eingeleitet. Das dabei resultierende Gemisch von Dämpfen wird durch rotglühende Röhren, welche mit Eisen und Kohle oder dergleichen gefüllt sind, und darauf durch einen Kühler geleitet. Aus dem erhaltenen Destillat wird auf bekanntem Wege Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Styrol, Anthracen u. dergl. abgeschieden. Zur Vermehrung der Ausbeute werden die aus dem Kühler entweichenden nicht kondensierbaren Gase wieder in den Prozefs zurückgeführt. An Stelle des Wasserdampfes werden mit Vorteil die Dämpfe von Methyl-, bezw. Äthylalkohol oder Essigsäure verwendet. (Pbl. **11**. 355. DRP. 51 553. 11/8. 88.)

Notizen.

A. Gmehling, *Metallurgische Beiträge aus Bolivia. Ältere und neuere Methoden der Silberamalgamation, sowie jetzt gebräuchliches Verfahren der Verhüttung von Zinnerzen.* (Ö. **38**. 269—73.)

Schmidt, *Über den heutigen Stand der Goldgewinnung.* (Sch. **11**; BHZ. **40**. 212.)

Egleston, *Der Goldchlorationsprozefs von Thies.* (BHZ. **40**. 212.)

Böhme, *Untersuchungen von weifsem Marmor aus den der Aktiengesellschaft für Marmorindustrie Kiefer in Kiefersfelden (Oberbayern) gehörigen Marmorbrüchen des Untersberges.* (MTBerl. 1890. 94—99.)

Böhme, *Untersuchung eines Kalkes aus dem Kalkwerke Schulz zu Soetenich i. d. Eifel.* (MTBerl. 1890. 106—8.)

Böhme, *Untersuchungen von sechs Bruchsteingattungen aus den dem Herrn R. Ebert zu Wurzen in Sachsen gehörigen Steinbrüchen.* (MTBerl. 1890. 102—5.)

Böhme, *Untersuchungen von weifsem Sandstein aus einem dem Herrn Steinmetzmeister Carl Schilling in Berlin gehörigen Steinbruche in Friedersdorf bei Ossdova (Heuscheuergebirge).* (MTBerl. 1890. 100—102.)

Zur Fabrikation *von Schlackencement.* (St. **10**. 523—25.)

K. Černý, *Über Osmosearbeit mit dem Leplay'schen Osmogen.* (ZZInd. **14**. 352—57.)

O. Reinke, *Über Veränderungen des Maischprozesses.* (WBr. **7**. 533—34.)

M. Jodlbauer u. C. Lintner sen., *Die Bierbrauerei mit Berücksichtigung ihrer Verhältnisse in den letzten Jahren.* (ChZ. **14**. 699. 716. 737 u. Forts.)

Schluſs der Redaktion: den 5. August 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 9. 27. August.

Apparate.

D. H. Browne, *Neues Ventil für Waschflaschen.* Zum Auswaschen von Ndd. mit h. Säuren, Ammoniak etc. benutzt Vf. folgende Vorrichtung. Man steckt in die eine Durchbohrung des Stopfens ein rundes Hölzchen u. bohrt dann durch die Seite des Stopfens eine Öffnung, bis der Bohrer auf das Hölzchen stöfst. Sodann schneidet man von dieser seitlichen Öffnung bis zum unteren Rande des Stopfens einen keilförmigen Kanal. Röhre *a* wird unten geschlossen und dafür an der Seite mit einer kleinen Öffnung versehen und nun so in den Stopfen gesteckt, dafs ihre seitliche Öffnung in den seitlichen Kanal mündet. Die Spritzflache wird durch Einblasen von Luft durch *a* in Thätigkeit versetzt, worauf man sofort durch geringe Drehung von *a* das Ventil schliefst. Der Druck der eingeblasenen Luft hält das Ventil weiter in Thätigkeit, u. durch geringes Zurückdrehen von *a* hört die Fl. sofort auf auszufliefsen. (Journ. anal. Chem. **4**. 141; ChZRep. **14**. 187. 5/7.) Sachsse.

H. Wilde, *Apparat zur konstanten Entwicklung von Schwefelwasserstoff.* Der leicht verstellbare Apparat besteht (Fig. 29) aus dem Pulverglas *A*, welches das Schwefeleisen aufnimmt, dem Säurebehälter *B* u. dem mit *B* durch einen Gummischlauch in Verb. stehenden gröfseren Säurebehälter *C*. Das Einfüllen des Schwefeleisens geschieht durch die mittlere Bohrung des Gummistopfens auf Pulverglas *A*, danach wird *B* aufgesetzt, mit *c* verbunden u. die Säure in *C* eingegossen, wobei der mit der Röhre *a* in Verb. stehende (auf der Zeichnung nicht sichtbare) Gasableitungshahn offen bleibt, und zwar so lange, bis *B* bis nahe zur Kuppe von *c* mit Säure angefüllt ist. Jetzt schliefst man den Gasableitungshahn und füllt *C* mit Säure teilweise an, jedoch mit der Vorsicht, dafs es noch mindestens so weit leer bleibt, um nötigenfalls sämtliche Säure aus *B* aufzunehmen. So montiert, steht nun die Luft in dem Apparate unter einem Drucke, der gegeben ist durch die Höhe der Säure von der Röhrenkuppe *c* bis zum Flüssigkeitsspiegel in *C*, sowie durch das Volumgewicht der Säure. Öffnet man jetzt den Gasableitungshahn, so tritt Luft aus und der Druck sinkt; infolge dessen fliefst jedoch sofort durch die Bohrung in der Röhrenkuppe von *c* Säure auf das Schwefeleisen, wodurch alsbald Ersatz für das entwichene Gas gegeben ist, so dafs bei Einhaltung nachfolgender Bedingungen der Druck des abblasenden Gases sich stets, mit für die Praxis unerheblichen Schwankungen, um die berechnete Gröfse bewegt. Die Bedingungen sind folgende: Die zen-

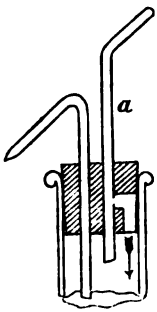


Fig. 28.

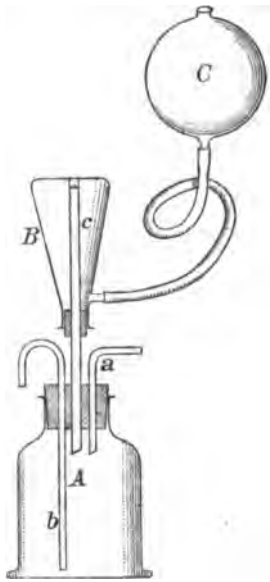


Fig. 29.

trale Bohrung in der Röhrenkuppe *c* darf nicht zu weit sein. Für eine Entwicklung von 100 l Gas pro Stunde genügt 1 mm im Lichten. Röhre *c* muſs mindestens 2 cm lichtweit sein, damit die Säure, durch die Bohrung der Kuppe eintretend, stets frei hindurchflieſst. Der Druck, bei dem man das Gas abblasen läſst, soll nicht unter 25 cm Wassersäule sinken, also ist *C* genügend hoch zu stellen. *B* muſs groſs genug sein, um sämtliches Gas, daſs sich nach plötzlichem Schluſs des Gasableitungshahnes noch nachentwickelt, aufzunehmen; unter Zugrundelegung einer Maximalentwicklung von 50 l pro Stunde genügt ein 2 l fassendes Gefäſs *B*. — Der Apparat arbeitet ökonomisch, die Salzlsg. braucht nicht so oft durch *b* entfernt zu werden, wie beim KIPP'schen Apparate. An Stelle von *A* kann man auch WOULFF'sche Flaschen etc., mit unterem Tubulus versehen, anwenden. Will man das zeitweise Ablassen der Salzlsg. vermeiden, so kann dies durch gasdichten Anschluſs an einen Wasserabfluſs geschehen. Man bringt hierbei an das herausragende Ende der Röhre *b* oder an den unteren Tubulus der WOULFF'schen Flasche einen Gummischlauch, dessen Mündung gerade so hoch liegen muſs, als der Druck des abblasenden Gases beträgt. Tropft nunmehr Säure in das untere Gefäſs, so flieſst in gleichem Maſse Salzlsg. in den Wasserabfluſs. Der Apparat soll sich auch zur Cl-Entwicklung eignen; mit Verss. in dieser Richtung hin ist Vf. noch beschäftigt. (ChZ. **14**. 905—6.) HEFELMANN.

R. Lespieau, *Raoult's Ebullioskop.* Der von RAOULT zur Ermittelung des Molekulargewichts aus Siedepunktserhöhungen konstruierte Apparat (s. Fig 30) enthält, um Überhitzung zu vermeiden, am Boden Quecksilber, welches bis *ab* geht und darüber etwa 2 cm hoch Glasperlen. Der Tubus *e* dient zum Einführen der Substanz; an *h* schlieſst sich ein Rückfluſskühler an. Damit das kondensierte Lösungsmittel keine merklichen Temperaturschwankungen hervorruft, wird es durch das Röhrchen *gb* in die Nähe des erhitzten Quecksilbers gebracht. Das Thermometer taucht nicht direkt in das Lösungsmittel ein, sondern ist von einem mit Quecksilber gefüllten Reagensröhrchen umgeben; vor jedem Versuche wird es längere Zeit auf einer dem K. des jeweilig angewendeten Lösungsmittels nahen Temperatur erhalten. Zahlen, welche einen Einblick in die Genauigkeit des Apparates gestatten, werden nicht mitgeteilt. Vf. erklärt es als einen Vorzug des obigen Apparats vor dem von BECKMANN angegebenen (**90**. I. 208), bekanntlich sehr genaue Messungen gestattenden, daſs an Stelle eines den Boden des Gefäſses durchsetzenden Platindrahtes eine Quecksilberfüllung angewendet wird. (BPar. [3.] **3**. 855—58. Paris.) NERNST.

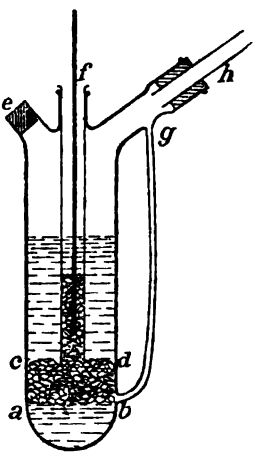


Fig. 30.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Lehmann, *Über tropfbar flüssige Krystalle.* Die Arbeit enthält die weitere Ausführung der bereits früher (**90**. II. 34) referierten merkwürdigen Beobachtungen über an das Verhalten der Krystalle erinnernde Flüssigkeitströpfchen, sowie eine groſse Anzahl von die Erscheinungen beschreibenden Figuren. Als ein neuer Beweis für die krystallinische Beschaffenheit der Tröpfchen ist hinzugekommen, daſs dieselben deutlichen *Dichroismus* zeigen. (W. **40**. 401—23. 1/7. [15/3.] Karlsruhe.) NERNST.

J. Brown, *Elektrisierung der bei chemischen oder elektrolytischen Reaktionen*

entweichenden Stoffe. Verbindet man ein Gefäfs, in welchem aus Zink und Säure Wasserstoff entwickelt wird, mit einem Bruchteile eines Volts deutlich anzeigenden Elektrometer, so weist letzteres eine elektrische Ladung der Zelle auf, und ähnlicher Effekt wird erzielt, wenn der Wasserstoff elektrolytisch entwickelt wird. Aus Wasser entweichende Kohlensäure dagegen zeigt sich unwirksam. Ob das entweichende Gas oder, was mehr Wahrscheinlichkeit besitzt, der mitgerissene Nebel Elektrizität mit sich hinwegführt, konnte nicht sicher ermittelt werden. (PMg. [5.] **30**. 21—30. Juli. [April.] Belfast.) NERNST.

C. A. Bischoff, *Beiträge zur Stereochemie des Stickstoffes.* Man nimmt an, dafs Isomerien nicht existieren, wenn an einem dreiwertigen Stickstoffatom verschiedene Radikale angelagert sind, u. BEILSTEIN hält z. B. die Existenz eines isomeren Methyldiphenylamins für unmöglich. Wenn aber die an den Stickstoff gebundenen Radikale sehr komplexer Natur sind, so werden sich Umlagerungen vielleicht schwer vollziehen können, u. es wäre möglich, dafs dadurch bei aromatischen Basen Isomeriefälle auftreten. Isomerien können ferner dadurch entstehen, dafs ein Stickstoff an einen Kohlenstoff doppelt gebunden ist, u. dafs infolge der gröfseren Annäherung der beiden Atome als bei einfacher Bindung eher Rotationsbehinderungen der an den beiden doppelt gebundenen Atomen befindlichen Radikale stattfinden.

Betreffs der Valenzen des fünfwertigen Stickstoffes nimmt Vf. an, dafs vier derselben, beim Chlorammonium die vier H-Atome, sich in den Ecken, das fünfte, das Chlor, sich an der Spitze einer quadratischen Pyramide befinden. Die Richtung der Valenz an der Spitze schliefst mit den Richtungen der vier basischen Valenzen Winkel von 120° ein. Im Hydroxylamin nimmt ein Wasserstoff, den man sonst für einen Hydroxylwasserstoff hält, die Stellung an der Spitze, die beiden anderen Wasserstoff- u. das Sauerstoffatom die Stellen an der Basis ein. Es sind dann Isomerien möglich, sowohl, wenn für den Wasserstoff einwertige Reste eintreten, als auch, wenn, wie in den Oximen, ein Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome ersetzt. Geht der fünfwertige Stickstoff in den dreiwertigen über, wird also z. B. dem Salmiak HCl entzogen, so findet eine Umlagerung der übrigbleibenden H-Atome in eine symmetrische Form statt, bei der sie unter sich Winkel von 120° einschliefsen. (B. **23**. 1967—72. 21/6. Riga.) BODLÄNDER.

Albert Colson, *Die Berthollet'schen Gesetze.* Vf. zieht folgende Schlüsse: Man kann die Basen in Kategorien derselben Ordnung, unabhängig von ihrer Natur, einteilen. Die erste Gruppe umfafst die Basen, welche stark genug sind, um Chlormagnesium zu fällen, die andere diejenigen Basen, welche hierzu unfähig sind. Man findet dann: Ein gelöstes, von einer starken Base gebildetes Salz wird von einer schwachen Base nicht zers., während das Salz einer schwachen Base durch eine starke Base zers. wird, gleichgültig, welche Löslichkeit u. Natur die beiden Basen haben, wenn das entstehende Salz l. ist. (Cr. **111**. 103—6. [15/7.*].) SACHSSE.

Leopold Schneider, *Chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser).* Vf. betrachtet nur das W. als chemisch gebunden, welches durch direkte Aufnahme in Bindung tritt u. aus derselben durch Erhitzen wieder erhalten werden kann. Berechnet man aus den Verbb. der festen Salze mit W. die Dichte des letzteren unter der Annahme, dafs die Salze bei der Bindung keine weitere Verdichtung erleiden, so erhält man trotz der mannigfaltigen Verhältnisse, in welchen das W. gebunden erscheint, eine der Gröfse 6/5 oder 4/3 sehr nahe kommende Verdichtung. Als Beispiele für die Verdichtungsform des W. 6/5 führt Vf. tabellarisch eine Reihe von Salzen an. Noch deutlicher geht diese Verdichtungeform aus der Unters. der wss. Lsg. vieler Salze hervor. Nimmt man nämlich diejenige Wassermenge, welche als chemisch gebunden betrachtet werden kann, auch in den wss. Lsgg. dieser Verbb. als noch chemisch gebunden an, u. nimmt man das D. dieses chemisch gebundenen

W. mit 1,2 in Rechnung, so findet man, daſs die D. der Lsgg. der in der erwähnten Tabelle angeführten krystallwasserhaltigen Salze den aufgelösten Mengen derselben proportional sind. Das D. einer Salzlsg. ist daher von folgenden Faktoren abhängig: a. von der Menge des in der Lsg. enthaltenen wasserfreien Salzes; b. von der Menge des chemisch gebundenen W.; c. von dem chemisch unveränderten W. mit dem D. 1. Auſserdem ist noch die geringe Kontraktion bei der Verd. mit W. zu beachten. Man ist daher auch umgekehrt im Stande, aus dem D. einer konz. wss. Salzlsg. die Menge des chemisch gebundenen W. zu berechnen, wenn das D. des wasserfreien Salzes bekannt ist. Als Belege für die Richtigkeit dieser Gesetze führt Vf. verschiedene Beispiele an, von welchen nur die für NaCl angeführten Zahlen hier folgen mögen: Das D. desselben ist 2,19, es bildet mit W. eine Verb., welche 58,5 Gewichtstle. Salz u. 36 Gewichtstle. W. enthält, mithin der Formel $NaCl\,2H_2O$ entspricht. Nimmt man nun dieses W. in der wss. Lsg. als chemisch gebunden mit dem D. 1,2 an, so erhält man für eine 25%ige Lsg. D. 1,192. Gefunden wurde 1,191 bei 20°, 1,192 bei 15° u. 1,190. Durch Verdünnen wird die Lsg. des NaCl nur wenig kontrahiert.

Eine zweite Gesetzmäſsigkeit in der Verdichtung des W. durch Metallsalze findet man bei den sogen. Vitriolen: Eisen-, Zink- u. Kupfervitriol, Magnesium u. Manganoxydulsulfat. Das in den angeführten Metallsalzen gebundene W. zeigt eine Verdichtung, welche sowohl im festen als im flüssigen Zustande der Gröſse 4/3 entspricht, was bei gleichmäſsiger Verdichtung der Elemente des W. ein D. von $\frac{1}{4,5}$ für H u. $\frac{16}{4,5}$ für O giebt.

Auſser dem allgemeinen Interesse, welches die gefundenen Gesetzmäſsigkeiten bieten, haben dieselben auch eine praktische Seite. Man ist nämlich mit Hilfe derselben im Stande, eine groſse Zahl von spez. Gewichten mit wenig Prämissen zu berechnen, wofür Vf. noch zwei Beispiele giebt. Die unverändert destillierbare Bromwasserstoffsäure entspricht einem Hydrate von der Formel $HBr\,5H_2O$. Nimmt man nun an, daſs dieses Hydrat in der verd. wss. Lsg. der Säure enthalten ist, u. daſs das D. des gebundenen W. 1,2 ist, so giebt die Rechnung genau die von Topsoe gefundenen D. der wss. Lsgg. dieser Säure. 2. Das D. des sogen. Schwefelsäuremonohydrates ist nicht mit Sicherheit empirisch gefunden. Das berechnete D. dieser Verb. = 1,88 wurde im Vergleiche zu dem mit Sicherheit bestimmten D. der 98,5%ig. Säure = 1,857 als genügend übereinstimmend angenommen. Aus dem D. dieser Säure u. W. von der Verdichtung 4/3 kann man die verchiedenen Hydrate dieser Säure u. die Dichten aller Verdünnungsgrade berechnen. Aus diesen Berechnungen ergeben sich zwei Hydrate der Schwefelsäure, u. zwar ein Hydrat mit einem Molekül W. von der Dichte 4/3, u. ein zweites Hydrat mit einem zweiten Molekül W. von der Dichte 6/5. (MCh. **11**. 166—78. Mai. [16/5.] Wien.) Sachsse.

A. Horstmann, *Über die Beteiligung fester Körper am chemischen Gleichgewichte.* Der Erfahrungssatz, daſs die relative Menge fester Körper keinen Einfluſs auf den chemischen Gleichgewichtszustand ausübt, bot bisher dem theoretischen Verständnis gewisse Schwierigkeit, welche sich jedoch jetzt mit Hilfe der van't Hoff'schen Theorie der „festen Lösungen“ (**90**. I. 1046) heben lassen. Wenn z. B. Kohlendioxyd mit einem Gemisch von Calciumcarbonat u. Calciumoxyd ins Gleichgewicht sich gesetzt hat, so wäre man von vornherein geneigt, anzunehmen, daſs umsomehr CO_2-Moleküle festgehalten werden, u. der Druck der Kohlensäure um so stärker abnimmt, je mehr die relative Menge des Calciumoxyds wächst, während letztere in Wirklichkeit hiervon unabhängig ist. Nimmt man jedoch mit van't Hoff an, daſs zwei feste Körper nebeneinander nicht existieren können, ohne sich gegenseitig, wenn auch nur spurenweise, zu lösen, daſs also im obigen Falle sowohl das feste Calciumoxyd Spuren vom Carbonat — und vice versa — gelöst enthält, so lehrt der bekannte

Grundsatz der Thermodynamik, wonach koexistente homogene Gemenge gleichen Partialdruck ihrer Komponenten besitzen, daſs beiden festen Lösungen gleiche Dampftension bezüglich der Kohlensäure zukommt, daſs letztere also unabhängig von dem Mengenverhältnisse der beiden festen Lösungen sein. Erst wenn eine der festen Lösungen verschwunden, d. h. wenn entweder alles Carbonat zersetzt, oder alles Oxyd mit CO_2 gesättigt ist, kann sich ein anderes Verhalten zeigen, welches jedoch wegen der geringen gegenseitigen Löslichkeit der beiden Stoffe hier wie in anderen ähnlichen Fällen der Beobachtung sich entziehen dürfte. (ZP. **6**. 1—4. 1/8. Heidelberg.) NERNST.

Albert Krause u. **Victor Meyer**, *Einige Versuche über Dampfdichtebestimmung.* Nach den Versuchen von DEMUTH u. MEYER (**90**. I. 745) hat es sich als möglich herausgestellt, Substanzen nach dem Luftverdrängungsverfahren auch unterhalb ihres K. zu untersuchen, wenn man für schnelle Verdampfung, wie sie durch Anwendung der Substanz in Stäbchenform oder in Eimern aus WOOD'schem Metall, sowie durch Anwendung von Wasserstoff als einem schnell diffundierenden u. die Verdampfung beschleunigenden Gase erzielt wird. Die neuen, von den Vff. mitgeteilten Versuche lehren jedoch, daſs von letzterem Hilfsmittel abgesehen werden kann, u. daſs auch bei Anwendung von Luft, Stickstoff oder selbst Kohlensäure als Sperrflüssigkeit brauchbare Resultate erhalten werden können, wenn nur für schnelle Ausbreitung der Substanz auf dem Boden der Birne des Apparates Sorge getragen wird. Zur Untersuchung gelangten Xylol, p-Nitrotoluol, Essigsäure bei bis zu 40° unter dem K. gelegenen Temperaturen. Jod lieferte bei der Temperatur des siedenden Schwefels normale Werte; Schwefel zeigte bei seiner Siedetemperatur auf die Formel S_8 stimmende DD., welchem Umstande jedoch keine besondere Bedeutung beizumessen ist, da Schwefel bekanntlich bei diesen Temperaturen im Dissociationszustande sich befindet und ihm nach BECKMANN (**90**. I. 516) vermutlich bei niederen Temperaturen die Molekulargröſse S_8 zukommt. (ZP. **6**. 5—9. 1/8. Heidelberg.) NERNST.

W. Nernst, *Über ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung.* Wenn man in einem beliebigen Lösungsmittel einen anderen Stoff auflöst, so wird der Dampfdruck von jenem erniedrigt, u. zwar ist nach RAOULT u. VAN'T HOFF die relative Dampfdruckerniedrigung gleich der Anzahl gelöster Moleküle zur Anzahl Moleküle des Lösungsmittels. Vf. weist nun auf zwei verschiedenen Wegen durch thermodynamische Betrachtungen nach, daſs auch die Löslichkeit eines Lösungsmittels gegenüber einer beliebigen anderen Fl. herabgedrückt wird, wenn man in jenem einen anderen Körper auflöst, u. zwar nach dem gleichen Gesetze. Das Experiment bestätigte diese Folgerung der Theorie; als in Valeriansäure eine Anzahl verschiedener Substanzen gelöst wurde, sank ihre Löslichkeit in W. in allen Fällen, u. zwar proportional dem Molekulargehalte an fremder Substanz. Ähnlich waren die mit Äther u. Phenol als Lösungsmittel erhaltenen Resultate, welche durchaus für die Brauchbarkeit dieser neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung sprachen, die sich den bekannten RAOULT'schen Methoden an die Seite stellt.

Kühlt man ein Gemisch von Ä. u. W. ab, so gefriert letzteres bei der Temperatur, welche der durch die Konzentration des in das W. übergegangenen Ä. entspricht. Löst man nun im Ä. einen dritten (in W. wl.) Körper auf, so nimmt nach obigem Gesetze die Löslichkeit des Ä. in W. ab, u. der Gefrierpunkt des letsteren wird steigen. Die Gröſse dieser Gefrierpunktserhöhung hängt wiederum nur von dem Molekulargehalte des Ä. an fremder Substanz ab. Vf. entwickelt die für diesen Fall gültigen Formeln u. zeigt an einer Anzahl Messungen, daſs die beschriebene neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung in dieser Form unmittelbar praktische Anwendung finden kann. An Stelle von Ä. kam auch mit gleichem Erfolge Äthylacetat zur Verwendung. Die Versuche wurden mit dem BECKMANN'schen Gefrierapparat ausgeführt, und lieſs sich der Gefrierpunkt des mit Ä. oder Äthylacetat in

Berührung befindlichen Wassers in aller Schärfe bestimmen. (ZP. **6**. 16—36. 1/8. Göttingen.) NERNST.

R. de Forcrand, *Thermische Untersuchungen über die Metallderivate des Glykols.* (An. [6.] **20**. 433—47. — C. **88**. 1232; **89**. I. 148. 313.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

Edgar F. Smith, *Über die Oxydation von Schwefelmetallen mittels des elektrischen Stromes.* Vf. hatte früher (vergl. **89**. II. 12) mitgeteilt, daſs sich mit Hilfe des elektrischen Stromes S in Sulfiden in SO_2 überführen läſst, u. daſs dabei die Oxyde der Schwermetalle, wie Fe, Cu etc., eliminiert werden. Die Ausführung der Oxydation geschieht wie folgt: In einem Ni-Tiegel von $1^1/_4$—2 Zoll Höhe u. $1^3/_4$, resp. $1^1/_2$ Zoll Weite erwärmt man 30—40 g KOH, bis das überschüssige W. vertrieben ist, giebt dann die gewogene Probe, 0,1 g, in den Tiegel, setzt letzteren in einen mit der Kathode der Batterie verbundenen Cu-Draht u. läſst einen mit der Anode verbundenen starken Pt-Draht in die geschmolzene M. eintauchen. Man schlieſst nun den Stromkreis u. unterbricht den Strom nach 10—20 Minuten. Aller S ist dann meist vollständig oxydiert. Man kühlt Tiegel u. Inhalt, zieht die Schmelze mit W. aus, filtriert von den ungel. Metalloxyden ab, säuert die Lsg. an u. fällt SO_3, wie bekannt, mit $BaCl_2$. Sollte beim Ansäuern eine Trübung entstehen, so war die Oxydation unvollständig. Man muſs ferner darauf achten, ob sich beim Ansäuern SO_2 entwickelt, u. ob der Rückstand noch S enthält. Für die Ausführung der Operationen ist es in vielen Fällen praktisch, einen Widerstand einzuschalten in Gestalt eines hölzernen Rahmens, auf welchen 150 m gewöhnlicher Eisendraht gespannt sind, u. ferner einen Stromwender, der dann stets in Thätigkeit zu setzen ist, wenn sich an den Tiegelwänden beträchtliche Mengen von Metall niederschlagen. Letzteres schlieſst dann noch unzers. Material ein u. entzieht es der oxydierenden Wirk. des Stromes. Der Tiegel ist bedeckt zu halten. Die S-Bestimmung verlief glatt und exakt, durchschnittlich bei einer Stromstärke von 1 Amp., bei Zinkblende, Zinnober, Bleiglanz, Silberglanz, Molybdänglanz, Antimonglanz, Auripigment, Jasmeonit, Enargit, Stephanit, Kobellit, Fahlerz, Zinnkies, Pyrrhotit u. Speerkies. Kupferglanz, Cu_2S, dagegen widerstand, ebenso wie Pyrit, allen Oxydationswirkungen des elektrischen Stromes selbst bei beträchtlich gesteigerter Stromstärke; es wurde kaum die Hälfte des S oxydiert. Zusätze von CuO zum Pyrit erwiesen sich als fördernd für die Oxydation. Eine vollständige Oxydation erzielte Vf., indem er 0,1 g Pyrit und 0,1 g CuO mit 28 g KOH der Wirkung eines Stromes von 4 Amp. unterwarf. Die Einw. dauerte 20 Minuten, nach 10 Minuten wurde der Strom gewendet. Aus der Thatsache, daſs unter den nämlichen Bedingungen, unter denen beim Speerkies zwei Atome S oxydiert werden, beim Pyrit nur ein Atom S in SO_2 umgewandelt wird, schlieſst Vf., daſs die chemische Konstitution beider verschieden sei. Resultate nicht vollkommen scharf, aber befriedigend. (B. **23**. 2276—83. 28/7. [7/6.] Pennsylvania-Univ.) HEFELMANN.

A. Fock u. **K. Klüſs**, *Tetra- und pentathionsaures Kalium.* Da es von verschiedenen Seiten bezweifelt wurde, daſs das von RAMMELSBERG vor 33 Jahren als pentathionsaures Kalium krystallographisch unters. Salz wirklich Kaliumpentathionat sei, so stellten die Vff. reines Tetrathionat u. Pentathionat dar, analysierten diese Salze und unterss. dieselben krystallographisch. Entsprechend der Vermutung (GRAHAM-OTTO, 5. Aufl. III. 128) stellte sich RAMMELSBERG's Pentathionat als Tetrathionat heraus. *Tetrathionsaures Kalium.*

Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}9285 : 1 : 1{,}214$ (RAMMELSBERG) $\beta = 78°45'$.

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\ \infty\breve{P}\infty$, $s = \{103\}\ -{}^1/_3\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\ \infty P$,
$x = \{133\}\ -\breve{P}3$, $p = \{111\}\ -P$, $o = \{\bar{1}11\}\ +P$,

	Beobachtet	Berechnet	Rammelsberg
m : m = (110) : ($\bar{1}$10) =	84°3′	84°36′	84°18′
o : o = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	78°31′	—	78°21′
o : a = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00) =	53°36′	—	53°40′
x : a = (133) : (100) =	81°7′	80°54′	80°48′
s : a = (103) : (100) =	75°55′	75°31′	75°25′
p : p = (111) : ($\bar{1}$11) =	—	—	77°48′

Die Krystalle besitzen eine eigentümliche hemimorphe, resp. hemiëdrische Ausbildung u. wurden deshalb von Baker fälschlich als rhombische gedeutet.

Pentathionsaures Kalium.

Krystallsystem : rhombisch.

a : b : c = 0,4564 : 1 : 0,3051.

Beobachtete Formen:

$b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}\ 0P$, $m = \{110\}\ \infty P$, $n = \{130\}\ \infty\breve{P}3$,
$q = \{011\}\ \breve{P}\infty$, $p = \{221\}\ 2P$, $o = \{241\}\ 4\breve{P}2$.

	Beobachtet	Berechnet
b : m = (010) : (110) =	65°28′	—
b : q = (010) : (011) =	73°2′	—
b : n = (010) : (130) =	36°9′	36°8′
q : m = (011) : (110) =	82°57′	83°2′
q : n = (011) : (130) =	76°15′	70°22′
p : m = (221) : (110) =	34°20′	34°14′
p : b = (221) : (010) =	69°49′	69°55′
p : p = (221) : ($\bar{2}$21) =	—	97°32′
p : m = (221) : (1$\bar{1}$0) =	—	57°13′
o : o = (241) : ($\bar{2}\bar{4}$1) =	122°6′	122°3′
o : b = (241) : (010) =	53°51′	53°50′
o : o = (241) : ($\bar{2}$41) =	—	80°33′
o : m = (241) : (110) =	33°27′	33°35′
o : m = (241) : ($\bar{1}$10) =	—	69°56′
p : q = (221) : (011) =	50°57′	51°8′
p : q = (221) : (0$\bar{1}$1) =	73°45′	73°33′
o : q = (241) : (011) =	50°36′	50°57′
o : q = (241) : (0$\bar{1}$1) =	64°27′	64°34′.

(B. **23**. 2428—32. 28/7. Berlin. II. Chem. Inst. Univ.) Hefelmann.

W. Muthmann, *Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. Mit 16 Holzschnitten.* Die Resultate der Unterss. lassen sich in die folgende Tabelle zusammenfassen:

1. Schwefel. I. Modifikation: rhombisch; a : b : c = 0,81413 : 1 : 1,90410.
2. Schwefel. II. Modifikation: monoklin; a : b : c = 0,99575 : 1 : 0,99983; ac = 84° 14′.
3. Schwefel. III. Modifikation: monoklin; a : b : c = 1,06094 : 1 : 0,70944; a : c = 88° 13′.
4. Schwefel. IV. Modifikation: monoklin; Axenverhältnis nicht best.
5. Selen. I. Modifikation: monoklin; a : b : c = 1,63495 : 1 : 1,6095; ac = 75° 58′.
6. Selen. II. Modifikation: monoklin; 1,5916 : 1 : 1,1352; ac = 86° 56′.

7. Selen. III. Modifikation: hexagonal-rhomboëdrisch, isomorph mit Tellur: a : c = 1 : 1,3298.

Ad. 1. Entsteht bei Verdunstung kalt gesättigter Lsgg. Mischkrystalle mit Selen (bis zu 35%).

Ad 2. Entsteht aus Schmelzfluſs; bildet keine Mischkrystalle mit Selen.

Ad 3. Entsteht auf verschiedenem Wege, am besten durch Auflösen von Schwefel in gesättigtem alkoholischen Schwefelammonium und tagelanges Stehenlassen der sich allmählich unter Abscheidung der Krystalle entfärbenden Fl. Mischlingskrystalle enthalten 35—66% Selen.

Ad 4. Bildet sich, aber nur selten, bei niederen Temperaturen.

Ad 5. Entsteht aus heiſs gesättigten Lsgg. in Schwefelkohlenstoff; Mischkrystalle mit einem Schwefelgehalte bis zu 33%. Rot gefärbt.

Ad 6. Entsteht aus kaltgesättigten Lsgg. in Schwefelkohlenstoff; orangerot mit halbmetallischem Glanze.

Ad. 7. Diese metallische Modifikation entsteht immer über 130°, unter günstigen Bedingungen auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die beobachteten Krystalle sind mit denen des Tellurs, von welchem nur diese Modifikation bekannt ist, isomorph, weshalb oben das für Tellur bestimmte Axenverhältnis eingesetzt wurde. Vermutlich ist die entsprechende Modifikation des Schwefels der bei sehr hohen Temperaturen mitunter erhaltene sogen. „schwarze Schwefel“. (ZKr. **17**. 336—67. 28/2. München.) Nies.

G. Seyfriedsberger, *Über Quecksilbersulfate aus dem Mauerwerke eines Idriaer Ofens. Mit einer Tafel.* Eine weiſse Salzkruste auf bröcklicher Ziegelunterlage, welche beim Abreiſsen eines Idrianer Quecksilberofens aufgefunden wurde, war aus zwei Lagen zusammengesetzt, einer unteren (A), direkt dem Ziegel aufgelagerten von drusiger Beschaffenheit, aus kleinen, wasserhellen Krystallen bestehend, u. einer diese Schicht bedeckenden Masse (B), welche von kleinkugeliger bis nierenförmiger Struktur ist, hin und wieder mit Turpethum minerale, $(HgO)_2SO_4$, bedeckt. Die Krystalle erwiesen sich als rhombische mit a : b : c = 0,666 : 1 : 0,707, wenn auch ein Krystall auf ein monoklines System besser passende Messungen lieferte. Bei der chemischen Analyse stellte sich A als *Mercurosulfat*, B als *Mercurisulfat* heraus.

1. Analysen von A u. B. — 2. Werte der Formel Hg_2SO_4, resp. $HgSO_4$.

		SO_3	Hg_2O	HgO	Summe	D.
A.	1.	16,72	81,95	—	98,67	8,353
	2.	16,13	83,87	—	100	—
B.	1.	27,02	—	n. best.	—	5,995
	2.	27,03	—	72,97	100	—

(ZKr. **17**. 433—44. 3/4. Wien. Min. Mus. d. Univ.) Nies.

Christian Göttig, *Über die Krystallisation des Ätznatrons aus Isobutylalkohol.* Aus nahezu kalt gesättigter Lsg. von NaOH in Isobutylalkohol scheiden sich beim Stehen, schneller im Vakuum über H_2SO_4 Krystalle aus von der Zus. $NaOH + 6C_4H_{10}O$. Auf W. geworfene Stücke bewegen sich schnell bis zur erfolgten Lsg. auf dessen Oberfläche. Über H_2SO_4 geben die Krystalle allmählich 76,46% ihres Krystallalkohols ab, so daſs die Verb. $NaOH + C_4H_{10}O$ zurückbleibt. (B. **23**. 2246—47. 28/7. [5/7.] Berlin.) Hefelmann.

Theodor Kliche, *Über angebliche Oxysulfurete des Kupfers.* Oxysulfurete sind Verbb. eines Metalles mit Schwefel u. Sauerstoff, also Zusammensetzungen von Schwefelmetall u. Oxyd, wie z. B. das Calciumoxysulfuret, 3CaS.CaO, welches bei dem Röstprozesse der Sodafabrikation (Le Blanc) entsteht. Es sind wenig Oxysulfurete bekannt, u. sollte z. B. nach Pelouze (Jpr. 1846. **37**. 454; **38**. 408) bei Einw. von löslichem Schwefelalkali auf eine warme (60—80°) Auflösung eines Kupfer-

salze (z. B. ammoniakalisches Kupferoxydnitrat) das Oxysulfuret $5CuS.CuO$ entstehen. Nach MAUMENÉ erhält man mittels Kupfermetall u. konz. Schwefelsäure beim Erwärmen neben Kupfersulfat u. schwefliger Säure das Oxysulfuret $CuS.CuO$. Letzteres wurde von SPENCER PICKERING (JCh. 1878. **33**. 112) widersprochen, welcher in den Ndd. nur Kupfer u. Schwefel, nie aber Sauerstoff fand. Die vom Vf. ausgeführten Verss. ergaben nun, daſs bei der Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydlsg. auf Kupfersulfid in der Wärme nicht eine Anlagerung von Oxyd an das Sulfid, sondern eine Abspaltung des Schwefels aus dem Sulfid stattfindet. Hierbei wird letzteres teilweise oder ganz in Sulfür verwandelt, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur liegt, u. je konzentrierter die Oxydlsg. ist. Das gebildete Kupfersulfür wird nicht weiter angegriffen. Der abgespaltene Schwefel wird durch die Kupferoxydlsg. zu Schwefelsäure oxydiert, das Kupferoxyd hierbei zu Oxydul reduziert, so daſs das Filtrat auch bei Anwendung von Chlorid- etc. Lsg. stets Schwefelsäure enthält. Bei Bild. von $Cu_6S_5 = 4CuS.Cu_2S$ verläuft der Prozeſs nach der Gleichung:

$$6CuS + 6CuSO_4 + 7H_2O + 14NH_3 = Cu_6S_5 + 3Cu_2O + 7(NH_4)_2SO_4,$$

bei Bild. von reinem Sulfür, Cu_2S, nach der Gleichung:

$$2CuS + 6CuSO_4 + 7H_2O + 14NH_3 = Cu_2S + 3Cu_2O + 7(NH_4)_2SO_4.$$

In neutraler oder saurer Lsg. tritt dieselbe Rk. ein, u. wirkt die Kupferlsg., da das Oxyd keinen Sauerstoff abgeben kann, nur als Überträger des Sauerstoffes der Luft nach den Gleichungen:

$$6CuS + CuSO_4 + H_2O + 3O = Cu_6S_5 + CuSO_4 + H_2SO_4 \text{ oder}$$
$$2CuS + CuSO_4 + H_2O + 3O = Cu_2S + CuSO_4 + H_2SO_4.$$

Die Prodd. der Einw. der Oxydlsg. auf das Sulfid sind also Verbb. oder Gemenge von Sulfid u. Sulfür u. enthalten, wenn nicht reines Sulfür vorhanden, infolge der leichten Oxydierbarkeit des Sulfids stets Kupfersulfat. Das letzterem zugehörige Krystallwasser u. der in $CuSO_4$ vorhandene Sauerstoff wurden von PELOUZE für Sauerstoff angesehen u. so die Körper als Oxysulfurete betrachtet. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf metallisches Kupfer entsteht nach Vf., solange noch Kupfermetall vorhanden ist, auſser den Hauptprodd. $CuSO_4$ u. SO_2 nur Sulfür (zuerst braun, dann schwarz), welches an der Luft gar nicht oder nur sehr wenig oxydiert wird. Nach Lsg. sämtlichen Kupfers wirkt die Schwefelsäure weiter auf das Sulfür unter Bild. von Sulfid, das unter Abspaltung von freiem Schwefel weiter angegriffen wird. Beide gleichzeitig vor sich gehenden Rkk. verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O \text{ und}$$
$$CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

während die Bild. von Kupfersulfür aus Schwefelsäure u. Kupfer durch die drei Gleichungen:

$$1.\ 3Cu + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 3H_2$$
$$2.\ 3H_2 + H_2SO_4 = 4H_2O + S$$
$$3.\ 2Cu + S = Cu_2S$$

Ausdruck findet. Bei Zusammenfassung der Einw. der Schwefelsäure auf Kupfer ergeben sich die zwei Gleichungen:

$$6Cu + 6H_2SO_4 = Cu_2S + SO_2 + 4CuSO_4 + 6H_2O \text{ und}$$
$$3Cu_2S + 6H_2SO_4 = Cu_2S + CuS + S + 3CuSO_4 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Der Rückstand besteht je nach der Dauer der Einw. aus verschiedenen Mengen von Sulfür, Sulfid u. Schwefel, u. bei besonders langem, aber nicht zu starkem Erhitzen

(125—130°) aus Sulfid u. Schwefel. Letzterer ist unl. in Schwefelkohlenstoff u. vereinigt sich beim Erwärmen mit Sulfür wieder zu Sulfid. Oxysulfurete können also auf obige Weisen nicht erhalten werden. (Ar. **228**. 374—414. 14/7. [21/6.] Breslau. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

Organische Chemie.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. VII. Reihe. Mit 18 Holzschnitten.* 1. *Ecgonin*, $C_9H_{15}NO_3$. Aus A. krystallisiert; F. 198°; monoklin mit a : b : c = 0,8136 : 1 : 0,6277; ac = 87° 8′. Die tafelförmigen Krystalle sind an den beiden Enden der Orthodiagonale hemimorph entwickelt.

2. *Benzoylecgonin*, $C_9H_{14}NO_3(C_7H_5O)$. Aus W. krystallisiert; F. 86—87°; rhombisch mit a : b : c = 0,7124 : 1 : 0,361. Die teils natürlichen, teils durch Synthese erhaltenen Präparate erwiesen sich als vollkommen identisch.

3. *Cocaïn* (*Benzoylecgoninmethylester*), $C_{17}H_{21}NO_4(C_6H_4N(CH_3)H_2.CHO(COC_6H_5)—CH_2—COOCH_3)$. Monoklin mit a : b : c = 0,8432 : 1 : 1,032; ac = 73° 50′. Die Präparate stimmten im krystallographischen Habitus gut überein, obgleich das eine auf synthetischem Wege erhalten worden war, ein zweites, natürliches, aus A. krystallisiert, ein drittes, ebenfalls natürliches, aus Ä., nur waren die Krystalle des letztgenannten zwar groſs, aber trübe.

4. *Cinnamylcocaïn*, $C_{19}H_{23}.NO_4[C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3]$. Aus einer Mischung von Bzl. u. Lg. krystallisiert; F. 121°; monoklin mit a : b : c = 0,8616 : 1 : 0,8479; ac = 84° 20′; in der Richtung der Orthodiagonale Hemimorphismus.

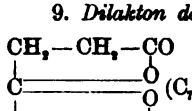
5. *β-Truxillsäuremethyläther*, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. Aus Ä. krystallisiert; F. 76°; monoklin mit a : b : c = 0,8263 : 1 : 2,0191; ac = 89° 22′; dicktafelförmig nach der Basis.

6. *γ-Truxillsaures Barium*, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 11$ aq. Monoklin mit a : b : c = 1,06771 : 1 : 0,5533; ac = 81° 24′; prismatischer Habitus.

7. *γ-Truxillsaures Calcium*, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 6^1/_2$ aq. Monoklin mit a : b : c = 1,0899 : 1 : 0,6511; ac = 98° 20′; prismatischer Habitus.

8. *Acetondiessigsäure*, $C_7H_{10}O_5$. Aus W. krystallisiert; F. 143°; rhombisch mit a : b : c = 0,7893 : 1 : ? Die tafelförmigen Krystalle zeigen nach c keine meſsbare Begrenzung.

9. *Dilakton der Acetondiessigsäure*:



($C_7H_8O_4$). Aus A. krystallisiert; rhombisch; mit a : b : c = 0,3469 : 1 : 0,9816. Die Krystalle sind meist nach c prismatisch.

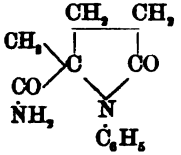
10. *Methylsuccinimid*, $\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>NCH_3$. Aus Aceton krystallisiert; F. 66°; monoklin mit a : b : c = 1,9002 : 1 : 2,5871; ac = 82° 37′. Die beiden Präparate, von denen eines durch Einw. von Methylamin auf Bernsteinsäure, das andere durch eine Umlagerung der Isonitrovaleriansäure erhalten worden war, erwiesen sich als vollständig identisch.

11. *Acetyllävulinsäure*, $C_7H_{10}O_4$. Aus A. krystallisiert; F. 78—79°; monoklin mit a : b : c = 1,6383 : 1 : 0,4621; ac = 73° 24′; kurzprismatische Krystalle.

12. *p-Cyanbenzylchlorid*, $C_6H_4—CN—CH_2Cl$. Rhombisch mit a : b : c = 0,7495 : 1 : 0,4314; nach c prismatische Krystalle.

13. *Phenylisocyanchloridammoniak*, $\begin{matrix}C_6H_5—N:C\\C_6H_5—N:C\end{matrix}\begin{matrix}<Cl\\>N\end{matrix}$. Monoklin mit a : b : c = 1,0678 : 1 : 1,4929; ac = 88° 42′; Krystalle meist nach der Basis tafelförmig.

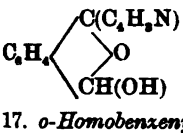
14. *(1)-Phenyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäureamid*:



Aus A. krystallisiert; F. 127°; monoklin mit a : b : c = 1,0875 : 1 : 0,9053; ac = 73° 25′. Durch gleichmäßige Ausbildung des Prisma und der Basis hexaëdrisch erscheinende Krystalle.

15. *Isapiol*, $C_{12}H_{14}O_4$. Aus A. krystallisiert; F. 55,5°; monoklin mit 0,8761 : 1 : 1,8029; ac = 89° 5,5′. Unvollkommen entwickelte, nach der Basis dünntafelförmige Krystalle.

16. *Pyrrolenhydrophtalid*:



Aus A. krystallisiert; F. 118°; hexagonal, und zwar rhomboëdrisch-tetartoëdrisch; mit a : c = 1 : 0,8491; neben dem Prisma wurde nur ein Rhomboëder dritter Ordnung beobachtet.

17. *o-Homobenzenylamidoxim*, $CH_2.C_6H_4.C(:NOH)(.NH_2)$. Aus W. krystallisiert; monoklin mit 1,1698 : 1 : 1,0181 ac = 78° 10′. Nach c verlängerte Krystalle.

18. *Tetrachlordimethylchinoxalin*, $\begin{matrix}CH.Cl_2—C=N\\CH.Cl_2—C=N\end{matrix}>C_6H_4$. Aus Bzl. krystallisiert; F. 177°; triklin mit a : b : c = 0,8198 : 1 : 0,9698; bc = 92° 4′; ac = 121° 56′; ab = 85° 22′. Die an der Luft sich rasch trübenden Krystalle sind von kurzprismatischem Habitus. (ZKr. 17. 368—83. 28/2. Berlin.) NIES.

Th. Liweh, *Chemisch-krystallographische Untersuchungen. Mit 11 Holzschnitten.*

1. *Orthonitrobenzylformanilid*, $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2.N<\begin{matrix}COH\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert; F. 77°; monoklin mit a : b : c = 0,5477 : 1 : 1,085; ac = 69° 7′. Krystalle tafelförmig nach 010.

2. *(n)-Phenyl-(4)-Ketodihydrochinazolin*, $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\CO\text{-}N.C_6H_5\end{matrix}$. Aus Ä. krystallisiert; F. 139°; rhombisch mit 0,41274 : 1 : 1,3514; Krystalle tafelförmig nach der Basis.

3. *Schwefelsaures Hydrazin*, $N_2H_4.H_2SO_4$. Rhombisch mit a : b : c = 0,74532 : 1 : 0,82825. Krystalle tafelförmig unter Verkürzung der a-Axe.

4. *Diphenazylmalonsäureester*, $\begin{matrix}C_6H_5COCH_2\\C_6H_5COCH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$, Monoklin mit a : b : c = 0,6976 : 1 : 0,7024; ac = 76° 11′.

5. *Norhydrotropidinplatinchlorid*, $(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Triklin mit a : b : c = 0,8599 : 1 : 1,1441; bc = 90° 40′; ac = 91° 44′; ab = 125° 18′. Krystalle von rhombischem, nach c prismatischem Habitus.

6. *α-Isopropylpiperidinplatinchlorid*, $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$. Monoklin mit a : b : c = 1,145 : 1 : 1,358; ac = 44° 8′. Krystalle tafelförmig unter Verkürzung der c-Axe.

7. *Brillantgrünsulfat*, $C_{27}H_{32}N_2 + H_2SO_4$. Rhombisch mit a : b : c = 0,99305 : 1 : 1,5428. Nach der c-Axe prismatische Krystalle.

8. *Diphenacylacetessigäther*, $CH_3.CO.C<\begin{matrix}(CH_2.CO.C_6H_5)_2\\CO.OC_2H_5\end{matrix}$, F. 83—84°; monoklin mit a : b : c = 1,6766 : 1 : 1,1152. Die aus Lg. dargestellten Krystalle sind dicktafelförmig nach 100, dagegen die aus A. prismatisch nach der c-Axe.

9. *p-Nitrosodiphenylamin*, $C_{12}H_{10}N_2O$. Aus Anilin krystallisiert; F. 146—147°; monoklin mit a : b : c = 0,4752 : 1 : 0,8040. Krystalle prismatisch nach der a-Axe.

10. *Hydraxinchlorhydrat*, $N_2H_4.2HCl$. Die aus W. erhaltenen Krystalle sind tesserale Oktaëder.

11. *Diazoessigäther*, $(N_2CH.CO_2.C_2H_5)_x$. Aus Ä. krystallisiert; F. 110°; monoklin mit a : b : c = 1,2017 : 1 : 1,3614. ac = 73° 45′. Die Krystalle sind durch Vorherrschen von 010 tafelförmig.

12. *Butyranilid*, $C_6H_5-N<^{C_4H_7O}_{H}$. Aus A. krystallisiert; F. 90°; quadratisch mit a:c = 1:1,4836. Die nach der Basis tafelförmigen Krystalle lassen kleine optische Anomalien erkennen, welche auf eine Umwandlung der ursprünglich quadratischen Substanz zurückgeführt werden. (ZKr. **17**. 385—92. 28/2. Erlangen. Min. Inst. d. Univ.) NIES.

G. Magnanini, *Über das Verhalten des Mannits gegen Borsäure.* (ZP. **6**. 58 bis 70. — **80**. II. 90.) ARENDT.

A. Kossel u. K. Obermüller, *Neue Methode zur Verseifung der Fettsäureäther.* Dieselbe gelingt in sehr einfacher Weise durch Natriumalkoholat. Wenn man Fett in Ä. l. und zu dieser Lsg. eine alkoh. Lsg. von Na-Alkoholat hinzufügt, so bildet sich nach einigen Sekunden oder Minuten ein kompakter Nd., der aus Natronseifen besteht. Wenn die Verseifung vollendet ist, scheidet sich die Seife vollständig in Form eines leicht filtrierbaren Nd. ab, u. hierdurch unterscheidet sich der neue Verseifungsprozeſs vorteilhaft von dem durch Natronhydrat bewirkten. Es ist ratsam, die äth. Lsg. des Fettes 24 Stunden mit dem Na-Alkoholat in Berührung zu lassen. Nach einigen Verss. bedürfen 100—150 g Fett zur Verseifung ungefähr so viel Na-Alkoholat, wie durch Auflösung von 10 g metallischem Na in 150—200 ccm absol. A. entsteht. Es empfiehlt sich der Sicherheit wegen, die zwei- bis dreifache Menge des durchaus notwendigen Na, in der erwähnten Menge A. gel., anzuwenden. In dieser Weise wurde eine Anzahl Fette verseift, ferner Lecithin, Wallrath, Wachsarten u. Wollfett. Letzteren Fettsäureäther muſs man nach der gewöhnlichen Weise 24—48 Stunden im geschlossenen Rohre digerieren, um eine vollständige Zers. zu erzielen. Mit Hilfe des Na-Alkoholats gelangt man bei gewöhnlicher Temperatur zu demselben Resultate. Die Seife scheidet sich in diesem Falle nicht wie beim Fette in Form eines kompakten Nd. aus, sondern in Form gallertartiger M. Statt das Na-Alkoholat als solches zuzusetzen, kann man auch metallisches Na in die das Fett enthaltende alkoh.-äth. Lsg. eintragen. (Z. **14**. 599—601. 26/7. [25/6.] Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) SACHSSE.

H. v. Pechmann u. F. Dahl, *Über die Reduktionsprodukte der 1,2-Diketone.* Die Vff. behandeln im Anschlusse an die Unterss. von v. PECHMANN über die Reduktion des Diacetyls (**89**. II. 679) die Bildung u. Eigenschaften des *Dimethylketols* u. des *Methyläthylketols*. Die Ketole sind *im Allgemeinen* farblose, süſslich riechende, mit W. mischbare Fll., ausgenommen das Dimethylketol, welche bei Luftabschluſs unverändert destillieren. D. ist höher als bei den Diketonen, aus denen sie entstehen; D. nimmt wie bei letzteren mit steigendem C-Gehalt ab. Sie sind die Analoga der Benzoïne u. gehen, wie letztere, durch Oxydation wieder in Diketone, durch Reduktion in sekundäre Glykole über, wobei hier wie dort einfache Ketone als Nebenprodukte auftreten können. Diese Glykole können durch gewisse Oxydationsmittel wieder in die entsprechenden Diketone verwandelt werden wie Hydrobenzoïn in Benzil. *Dimethylketol*, $CH_3.CO.CHOH.CH_3$. Aus Diacetyl durch Reduktion mit Zn u. verd. H_2SO_4. Wasserhelle Fl., K. 141—142°, D_4^{15} 1,0021. Mit W. mischbar, nicht mit Lg. Reduziert k. FEHLING'sche Lsg. Durch h. Fe_2Cl_6 und $HgCl_2$ rasch oxydiert. Bildet mit Phenylhydrazin ein *Hydrazon*, weiſse, sternförmig gruppierte Prismen, F. 83—84°, unl. in k. W., l. in h. W., A., Ä., Chlf., Bzl. u. verd. Säuren.

Osazon des Diacetyls. Durch Erwärmen des Ketols mit überschüssigem Phenylhydrazin. F. 242°. *Hydrazon des Diacetyls.* Entsteht aus dem Ketolhydrazon beim Stehen mit Phenylhydrazin gemäſs der Gleichung:

$$CH_3.C.CHOH.CH_3 \;(N{=}NH.C_6H_5) + C_6H_5N_2H_3 = CH_3.C.COCH_3 \;(N{=}NHC_6H_5) + C_6H_5NH_2.NH_3.$$

F. 132—133°. *Modifikationen des Dimethylketols.* Das flüssige Ketol erstarrt beim

bloßen Stehen zu Krystallen von F. 126—128°, schneller noch bei Berührung mit Zn zu Krystallen vom F. 94—96°. Beide fassen die Vff. als Polymere, nicht als chemisch Isomere auf. Beim Auflösen gehen die festen Modifikationen ungemein leicht in die flüssige über. Die Modifikationen sind optisch inaktiv.

Methyläthylketol, $CH_3.CO.CHOH.C_2H_5$. Aus Acetylpropionyl dargestellt. K. 77° (35 mm), K. 152—153° (760 mm), $D_4^{17.5}$.0,9722. Mit den meisten Lösungsmitteln mischbar, durch Oxydation leicht in Diketon umzuwandeln. Mit Phenylhydrazin bildet es ein nicht unters. Hydrazon. Überschüssiges Phenylhydrazin führt zum *Osazon des Acetylpropionyls*, F. 166—197°. Beim Stehen mit ersterem geht das flüssige Hydrazon in das Osazon u. in das *α-Hydrazon des Acetylpropionyls*, farblose Nadeln, F. 102—103°, über. Da neben dem α-Hydrazon keine β-Verb. entdeckt wurde, so wird bei der Reduktion des Acetylpropionyls ausschließlich die dem Äthyl benachbarte Ketongruppe angegriffen.

s-Methyläthyläthylenglykol, $CH_3.CHOH.CHOH.C_2H_5$. Durch Reduktion von Methyläthylketol mit Na-Amalgam. K. 186—187°. Scheint identisch zu sein mit dem von Wagner u. Saytzeff (A. **179**. 308) aus s-Methyläthyläthylenbromid dargestellten Glykol. Der Glykol entspricht seiner Bildungsweise nach dem Hydrobenzoïn; eine dem Isohydrobenzoïn entsprechende Verb. wurde nicht erhalten. (B. **23**. 2421—27. 28/7. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Hefelmann.

H. v. Pechmann, *Oxydation des s-Methyläthyläthylenglykols*. Durch Oxydation mit Br geht das Glykol gemäfs folgender Gleichung in Diketon über:

$$CH_3.CHOH.CHOH.C_2H_5 + 4Br = CH_3.CO.CO.C_2H_5 + 4HBr.$$

Nach Verss. von K. Jenisch kann mittels Br die sekundäre Glykolgruppe auch im Hydrobenzoïn u. in der Weinsäure zur Diketogruppe oxydiert werden, erfolglos blieb der Vers. bei s-Diisopropylglykol von Fossek (M. **4**. 663). (B. **23**. 2427—28. 28/7. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Hefelmann.

D. S. Macnair, *Über Derivate des Furoïns und Furils*. In der von E. Fischer entdeckten Furoïngruppe tritt die Analogie zwischen Furfuran- u. Benzolderivaten scharf hervor, welche sich selbst in der Ähnlichkeit der FF.: Furoïn (F. 135°), Benzfuroïn (F. 137—139°), Benzoïn (F. 137°) zeigt. Die FF. der Oxydationsprodd. letzterer drei Körper sind dagegen sehr verschieden, während das chemische Verhalten des Furils (F. 162°) u. des Benzils (F. 98°) nach den Unterss. des Vf's wiederum die gröfste Ähnlichkeit zeigt. Wie nach V. Meyer u. Auwers vom Benzil zwei Monoxime u. drei Dioxime erhalten werden können, so liefert das Furil unter gleichen Verhältnissen ebenfalls zwei isomere Monoxime (s. u.), von welchen das sich bei höherer Temperatur bildende ebenfalls den niedrigeren Schmelzpunkt u. den gröfseren Grad von Beständigkeit besitzt. Die erhaltenen zwei Dioxime des Furils zeigen die Beziehungen weniger klar. Das Furil besitzt zwei Ketongruppen (Bild. eines Hydrazons u. Osazons). Dem Isobenzil, mit welchem das Furil im F. übereinstimmt, ist es unähnlich, da jenes nach V. Meyer (**88**. 596) selbst bei 130° von salzsaurem Hydroxylamin nicht angegriffen wird. Schliefslich wurde die noch weitergehende Analogie zwischen der Furoïn- u. Benzoïngruppe durch die Darst. des Desoxyfuroïns gezeigt. 1. Derivv. des Furils: a. *Furilphenylhydrazon*, $\begin{matrix} C_4H_3O.C{=}N.NH.C_6H_5 \\ C_4H_3O.CO \end{matrix}$ (F. 82—83°, orangegelbe Nadeln aus Lg., ll. in k. A., Ä. u. Bzl., in kochender konz. Salzsäure mit roter Farbe l.), erhalten durch Erhitzen (5 Stdn., 100°) von Furil mit Phenylhydrazin (1 Mol.). b. *Furilphenylosazon*, $C_{22}H_{18}N_4O_2$ (F. 184°, schwach gelbe Nadeln aus A., ll. in Bzl., l. in Ä.), erhalten mittels 2 Mol. Phenylhydrazin. c. *α-Furilmonoxim*, $\begin{matrix} C_4H_3O.C{=}NOH \\ C_4H_3O.CO \end{matrix}$ (F. 106°, Zers. ca. 200°, weifse, seideglänzende Na-

deln, wl. in W. u. Lg., ll. in A. etc.), erhalten aus gleichen Gewichtsmengen Furil u. salzsaurem Hydroxylamin (gelöst in 15facher Gewichtsmenge A.) bei gewöhnlicher Temperatur, wird beim Erhitzen (einige Minuten) mit verd. Salzsäure gespalten. d. *β-Furilmonoxim*, $\begin{matrix}C_4H_3O.C{=}NOH\\ C_4H_3O.CO\end{matrix}$ (F. 97—98°, durchsichtige, stark lichtbrechende Prismen, ll. in A., Ä., Bzl.), erhalten aus Furil u. salzs. Hydroxylamin durch Erhitzen (Wasserbad), zers. sich mit Salzsäure weniger leicht als die α-Verb. e. *α-Furildioxim*, $(C_4H_3O)_2.C_2H_2N_2O_2 + H_2O$ (F. 90—100°, wasserfrei, F. 166—168°, weiße Nadeln aus W., das wasserfreie Dioxim ll. in A. u. Ä.), erhalten durch Erhitzen (Wasserbad) von Furil mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat. f. *β-Furildioxim*, $(C_4H_3O)_2C_2H_2N_2O_2$ (F. 188—190° unter teilweiser Zers., wl. in k. Ä., sonst der α-Verb. sehr ähnlich), erhalten aus der α-Verb. durch Erhitzen (150—160°, fünf Stunden) mit absolutem A. (vierfache Gewichtsmenge) 2. Furoïnderivv.: a. *Furoïnphenylhydrazon*, $\begin{matrix}C_4H_3O.C{=}N.NH.C_6H_5\\ C_4H_3O.CH.OH\end{matrix}$ (F. 79—81°, Zers. ca. 190—200°, weiße, seideglänzende Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., fast unl. in W.), erhalten mittels Furoïn u. Phenylhydrazin. b. *Furoïnoxim*, $\begin{matrix}C_4H_3O.CH.OH\\ C_4H_3O.C{=}NOH\end{matrix}$ (F. 160—161°, fast farblose Prismen, ll. in h. A. u. Bzl.), erhalten mittels überschüssigem salzs. Hydroxylamin. c. *Desoxyfuroïn*, $C_4H_3O.CH_2—CO.C_4H_3O$ (K. 159—160° bei 27 mm, F. 20°, gelbes Öl, resp. farblose Krystalle, wl. in W., ll. in Ä. u. A.), erhalten durch Rd. des Furoïns (alkoh. Lg.) mit Zinkstaub u. alkoh. Salzsäure. d. *Desoxyfuroïnoxim*, $C_4H_3O.C(NOH)—CH_2.C_4H_3O$ (F. 94—96°, weiße Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W., Lg.), erhalten aus Desoxyfuroïn u. salzs. Hydroxylamin. (A. **258**. 220—30. 23/6. [28/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. F. Laycock, *Über das Isophoron*. Die Angabe BENEDIKT's (A. **162**. 306), daß man aus dem Zuckeröle durch fraktionierte Dest. das Isophoron, $C_9H_{14}O$, abscheiden könne, erschien nach den Beobachtungen von E. FISCHER u. LAYCOCK, welche die höher sd. Teile des Zuckeröles als ein kompliziertes Gemenge von Ketonen, Furfuranabkömmlingen u. anderen Prodd. erkannten, zweifelhaft. Zur Feststellung dieser Frage zerlegte Vf. die von 115—280° sd. Fraktion des Zuckeröles in fünf einzelne Fraktionen: 115—150°; 150—165°; 165—180°; 180—220°; 220—280°. Diese wurden einzeln mit verd. Natronlauge gewaschen, zur Entfernung von Aldehyden u. Ketonen mit Natriumdisulfitlsg. geschüttelt, resp. mit Phenylhydrazin behandelt, dann mit Natrium erhitzt u. fraktioniert. Resultate: 1. Fraktion 115—150°: a. Ein *Ketongemenge* (K. 80—165°, farbloses Öl), aus welchem ein Teil (K. 125—130°) von der Zus. zwischen $C_6H_{10}O$ u. $C_8H_{12}O$ heraus fraktioniert wurde; b. wahrscheinlich *Trimethylfurfuran* (K. 115—130°), welches noch mit einem kohlenstoffreicheren Körper (Kohlenwasserstoff?) vermengt ist. Die Anwesenheit des Furfuranderivates wurde durch Verwandlung in das zugehörige 1,4-Diketon, $C_7H_{12}O_2$ (K. 197—200°, farblose Fl.), u. dieses wieder durch Darst. des Dioxims, $C_7H_{14}N_2O_2$ (F. 129°, Krystalle) festgestellt. Da das Diketon die Formeln $CH_3.CO.CH(CH_3)(CH_2.CO.CH_3)$ u. $C_2H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ haben kann, so könnte das betr. neue Furfuranderivat eine Trimethyl- oder Methyläthylverb. sein. 2. Von den übrigen Fraktionen wurde nur die von 200—220° genau untersucht, um das Isophoron darin zu finden. Die Analyse eines Öles (K. 205—215°) lieferte 86,18% C u. 9,63% H, während Isophoron 78,25% C u. 10,14% H verlangt. Demnach existiert das Isophoron nicht, und hat BENEDIKT ein Gemisch des Öles (K. 205—215°) mit einem sauerstoffreichen Keton, welches vom Vf. durch das Phenylhydrazin u. das Natrium entfernt wurde, unter den Händen gehabt. (A. **258**. 230—34. 23/6. [28/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Hentschel, *Über Diacetamid.* Vf. fand, daſs Diacetamid, das bisher stets nur in geringer Menge dargestellt werden konnte, sich wie folgt leicht gewinnen läſst. 600 g Acetamid u. 1250 g Acetanhydrid werden $^1/_2$ Stde. unter Rückfluſs gekocht, hierauf alles bis 125° Übergehende abdestilliert. Der Rückstand wird aus dem Ölbade rektifiziert, und die unter 10 mm bei ca. 108—109° sd. Hauptmenge gesondert aufgefangen. Weiſser Krystallkuchen; wird in der zehnfachen Menge völlig reinen Ä. gel. u. zur Fällung des Acetamids mit HCl behandelt. Das Diacetamid bleibt gel. u. gesteht zu blendend weiſsen Nädelchen. Ausbeute 300 g. K. (unkorr.) 222,5—223,5°, unter 10 mm K. 108—108,5°. Zur Reinigung kann das acetamidfreie Rohprod. mit wenig W. übergossen u. mit $BaCO_3$ digeriert werden, bis alles W. entfernt ist. Der zerriebene Kuchen wird in vacuo getrocknet u. mit Ä. extrahiert. Das Prod. ist völlig neutral; die Lsg. wird beim fortgesetzten Kochen sauer. Neben Diacetamid entsteht bei obiger Darst. Acetonitril durch teilweisen Zerfall der ersteren in Essigsäure und Acetonitril. In der Wärme zerfällt es in Acetonitril und Essigsäure. Bei 300° ist DD. 101, das Diacetamid ist also in 2 Mol. zerfallen. Proportional der Zeitdauer wird es in wss. Lsg. beim Erwärmen in Acetamid u. Essigsäure zers.; (NH_4)-Salz wird nicht gebildet. Sehr viel rascher verläuft diese Zers. bei Ggw. von Mineralsäuren. Diacetamid liefert beim trockenen Erhitzen schon Acetamid infolge des Zerfalles in Essigsäure u. Acetonitril, schneller bei Ggw. von Eisessig. Acetanhydrid wirkt auf Diacetamid nicht ein, wss. KOH zers. es sehr schnell bis zu Acetamid herab. NH_3 ist indifferent gegen dasselbe. Die *Na-Verb.* entsteht durch 10—12 stünd. Erwärmen von Na-Draht mit trockener Diacetamidlsg. in Ä.; weiſses Pulver.

Methyldiacetamid. Aus der Na-Verb. durch Einw. von H_3JC bei 120°. *Triacetamid.* Aus Diacetamidnatrium beim längeren Erwärmen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid neben Diacetamid erhalten. K. 93—94° unter 14 mm. Schm. bei Zimmertemperatur, vermutlich verschieden von dem bisher bekannten Triacetamid, F. 77—78°. (B. **23**. 2394—2401. 28/7. Heidelberg. KRAFFT's Labor.) HEFELMANN.

Michael Senkowski, *Über Trimethylphenylmethan und dessen Derivate.* Vf. stellte das tertiäre Butylbenzol nach der Vorschrift SCHRAMM's (M. **9**. 614) her, K. 167—167,5°, u. unters. dessen Derivate. 1. *Nitro- und Amidoderivate. o-Nitrophenyltrimethylmethan*, $NO_2.C_6H_4C(CH_3)_3$. Gelbe, ölartige Fl., D_{15}. 1,074, K. 247,4 bis 248,4°, unl. in W., ll. in Ä., A. u. Bzl. Cymolartiger Geruch. Entsteht wie die p-Verb. durch Einw. von rauchender HNO_3 auf den KW-stoff in der Kälte. *o-Amidophenyltrimethylmethan*, $NH_2.C_6H_4.C(CH_3)_3$, aus der Nitroverb. mittels Sn und HCl erhalten. Ölige, wasserhelle, stark lichtbrechende Fl., D_{15}. 0,9769, K. 233—235°. Salze desselben sind swl. in W., krystallisieren leicht aus wss. Lsg. Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat und $PtCl_4$-Doppelsalz stellte Vf. dar. *Acetylderivat.* Kryst. in langen Nadeln, F. 159°. *p-Nitrophenyltrimethylmethan.* Gelbe Nadeln, F. 30°, K. 274,6 bis 275°. *p-Amidophenyltrimethylmethan.* Ähnlich der o-Verb.; D_{15}. 0,9525, K. 239,4 bis 240,4°. Seine Salze sind sehr ähnlich denjenigen der o-Verb., nur etwas schwerer l. in W. Sulfat, Chlorhydrat, Nitrat, $PtCl_4$-Doppelsalz u. *Acetylderivat*, platte Nadeln, F. 172°, wurden dargest. Die Farbenrkk. der beiden Amine sind wenig charakteristisch. Eine Spur des Amins, in H_2SO_4 gel., färbt sich mit einem Tropfen $K_2Cr_2O_7$-Lsg. grün, die o-Verb. liefert blaustichiges Grün.

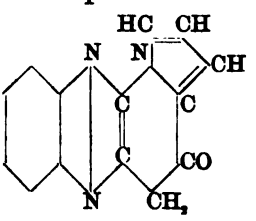
2. *Sulfosäure und Phenol. p-Sulfosäure*, $SO_3H.C_6H_4.C(CH_3)_3$. Aus rauchender H_2SO_4 (77° Bé.) und KW-stoff. Freie Sulfosäure durch Zers. mit H_2SO_4 aus dem Ca-Salz abgeschieden u. mit Ä. extrahiert. Weiſse, kryst. M., F. 62—63°. p-Sulfosaures K., $SO_3K.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + H_2O$, swl. in k. W., ll. in h. W., Blätter. p-Sulfosaures Ca, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 4H_2O$. Blätter, swl. in kaltem W. und A. *p-Phenol*, $HO.C_6H_4.C(CH_3)_3$ aus p-sulfosaur. K. u. KOH. Erstarrendes Öl, riecht nach Juchtenleder, F. 98,5°, K. 238—239°. Swl. in k. W., etwas leichter in h. W., ll. in A., Ä. u. in Alkalien. Schwache Säure. Wurde auch durch Diazotieren von p-Amin etc.

erhalten. — Trimethylphenylmethan liefert nur eine Sulfosäure u. unterscheidet sich dadurch von allen anderen KW-stoffen der Toluolreihe. — *Methylphenolester.* Farblose, wohlriechende Fl., D_{15}. 0,9439, K. 221,4—222,4°. *Äthylphenolester,* ähnlich dem Methylester. D_{15}. 0,9331, K. 233—233,6°.

Neben dem Trimethylphenylmethan isolierte Vf. noch drei neue KW-stoffe. *Tertiäres Dibutylbenzol,* $C_6H_4<^{C(CH_3)_3}_{C(CH_3)_3}$. Aus der Fraktion 227—240°. Monokline Säulen, F. 70°, K. 235—235,5°, ll. in A. *Tertiäres Tributylbenzol,* $C_6H_3<^{C(CH_3)_3}_{C(CH_3)_3}_{C(CH_3)_3}$. Aus dem über 260° sd. Anteile. Schuppen, F. 128°, K. 291—292°, swl. in k. A., ll. in k. A. Der dritte KW-stoff, eine Fl., K. 227—230°, konnte von Dibutylbenzol nicht befreit werden. (B. **23**. 2412—20. 28/7. Lemberg. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf Pyrrylmethylketon.* 1. *Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid.* Vf. begründet die von ihm (vgl. **90**. II. 298) aufgestellte Konstitutionsformel. Die Anhydridbildung erfolgt unter Beteiligung des Pyrroliminwasserstoffes; denn die Ester der Äthyl- u. Benzoylbrenztraubensäure liefern keine Anhydride. Im Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid sind zwei benachbarte Ketongruppen vorhanden, wie die glatte Vereinigung mit *o-Phenylendiamin* lehrt. Rotgelbes, kryst. Pulver, swl. in A., Essigäther, Chlf., etwas leichter l. in Xylol. Lsgg. zeigen grüne Fluoreszenz. Giebt mit H_2SO_4 intensive grünblaue Lsg. Konstitution (I); wird durch Zn u. Essigsäure reduziert. *Benzoylverbindung,* F. 166°, gelbe Nadeln, durch h. KOK in das Anhydrid zurückverwandelt.

I



II

C_4H_2NH
$CO.CH_2.C(N{=}C_6H_5).COO_2H_5$

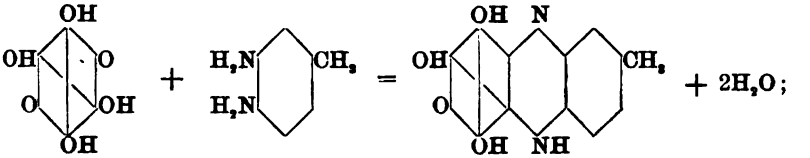
oder

C_4H_2NH
$CO.CH{=}C(N{=}HC_6H_5)COOC_2H_5$.

α-Anilpyrroylbrenztraubensäureäthylester. Durch Einw. von Anilin in essigsaurer Lsg. auf Pyrroylbrenztraubensäureäthylester. Gelbe Nadeln, F. 114—115°, l. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe. Konstitution (II).

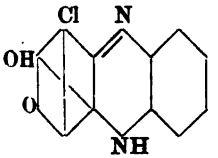
Anilpyrroylbrenztraubensäureanhydrid. Aus voriger Verb. durch Einw. von alkoh. NH_3. Orangegelbe Blättchen, F. 218°, Lsg. in H_2SO_4 violett. Aus Anhydrid u. Anilin als dunkelbraune Verb. erhalten. — *Anilpyrroylbrenztraubensäure.* Durch Einw. von wss. Kali auf Ester oder Anhydrid dargest. Orangegelbe Krystalle, F. 179° (unter Zers.). Beständige Verb., geht nicht freiwillig in das Anhydrid über. Giebt Ndd. mit Ag-, Hg-, Cu-, Zn-, Fe- u. Pb-Salzen, keine Fällung mit Ni-, Ba-Mg-Salzen. 3. *Einw. von NH_2OH auf Pyrroylbrenztraubensäureester.* Da NH_2OH mit Benzoylbrenztraubensäureester ein anhydridartiges Oxim, farblose Prismen, F. 52°, liefert, so ist die Ggw. des Aminwasserstoffes zur Anhydridbildung nicht unbedingt nötig. 4. *Einw. von Phenylhydrazin.* Der Ester vereinigt sich glatt mit Phenylhydrazin zu *Pyrrylphenylpyrrazolmonocarbonsäureäthylester,* kleine Krystalle, F. 168°. Die *Säure* bildet Nadeln, F. 215°, ll. in A. u. Aceton, fast unl. in Bzl. u. PAe. Das Ammoniaksalz giebt Ndd. mit Ag-, Hg-, Cu-, Ni-, Co-, Ba-, CO-, Fe_2- u. Pb-Salzen, keine Fällung mit $MgSO_4$. (B. **23**. 2154—60. 20/7. [5/7.] Bologna. CIAMICIAN's Laboratorium.) HEFELMANN.

F. Kehrmann, *Zur Konstitution der Eurhodine, Induline und verwandter Farbstoffe.* II. *Chinonimide und Amidochinone.* NIETZKI u. Vf. hatten früher beobachtet (88. 100), daſs sich Rhodizonsäure, ein o-Chinon, sowohl wie auch Tetroxychinon, zweifelsohne ein p-Chinon, mit o-Toluylendiamin zu Azinderivaten kondensieren, und daſs sich das Kondensationsprod. aus letzterem unter Verlust von 2 Atm. H in das Derivat der Rhodizonsäure verwandeln läſst. Der Vorgang beim Tetroxychinon findet nach Annahme von NIETZKI u. dem Vf. zufolge der Gleichung statt:



d. h. mit dem Chinonsauerstoff wird zugleich ein benachbartes HO substituiert. Vf. unters. andere p-Oxychinone auf die Fähigkeit hin, sich mit o-Toluylendiamin zu kondensieren. Es ergab sich, daſs, wenn der Kernwasserstoff der Oxychinone vollständig durch gröſsere Radikale substituiert war, die Reaktionsfähigkeit gegen o-Diamine vielfach verschwand. Chloranilsäure u. Analoga, Nitranilsäure, Tolunitranilsäure, Nitrochloranilsäure u. verwandte Oxychinone erzeugen in wss. Lsg. ihrer Alkalisalze mit o-Diaminen fast momentan swl. Ndd., welche die Diaminsalze derselben darst. Dieselben werden durch starke Säuren sofort unter Abscheidung von Oxychinon, durch verd. Säuren unter Abscheidung des Diamins zers. — Wie Toluylendiamin, so kondensiert sich auch Phenylendiamin, wie BRASCH fand, leicht mit Tetroxychinonnatrium zu einer Verb., die leicht zu dem Dioxychinonphenazin von NIETZKI u. SCHMIDT oxydiert wird.

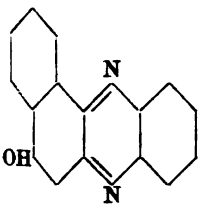
Monochlor-p-dioxychinon vom Vf. u. TIESLER kondensiert sich leicht zu einem Azinderivat der Formel:



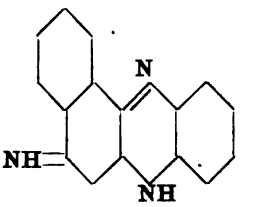
Granatrote Nadeln, F. 120°. In Alkalien, NH_3 und Carbonaten mit rotgelber Farbe l. Ähnlich dem Dioxyphenazin von O. FISCHER u. E. HEPP.

Oxynaphtochinon und Phenylendiamin. Neue Bildungsweise von Eurhodinfarbstoffen.

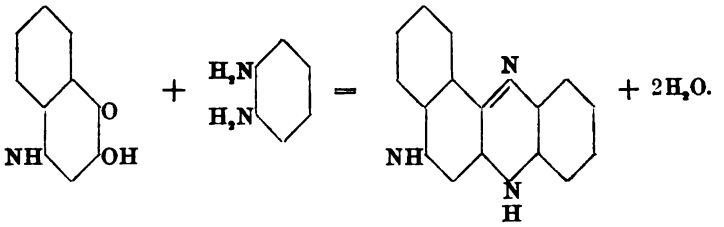
Das von FISCHER und HEPP α-Naphteurhodol genannte Phenol des α-Amido-$\alpha\beta$-naphtophenazins erhielt Vf. aus β-Oxy-α-naphtochinon u. Phenylendiamin, womit dessen Konstitution:



bewiesen ist. Für das entsprechende Eurhodin wäre dementsprechend die Formel:



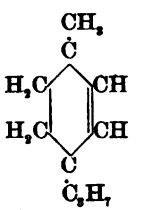
anzunehmen, wonach dasselbe keine NH_2-Gruppe, sondern eine Chinondiimidgruppe enthält. Vf. beweist diese Konstitution durch die glatte Synthese von α-Amidonaphtophenazin von FISCHER und HEPP durch Einw. von gewöhnlichem, sogen. Oximidonaphtol, d. h. Oxynaphtochinonimid auf Phenylendiamin im Sinne folgender Gleichung:



Ausbeute nahezu quantitativ. Das Amidonaphtophenazin von FISCHER u. HEPP ist das Analogon des von WITT aus o-Amidoazotoluol u. α-Naphtylamin erhaltenen Eurhodins; letzteres konnte leicht aus Oxynaphtochinonimid u. o-Toluylendiamin dargestellt werden. Vf. hat konstatiert, daſs auch Chlor-, Brom- u. Jodnaphtochinone sich mit o-Diaminen glatt zu Eurhodolen kondensieren lassen. (B. **23**. 2446—54. 28/7. [6.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochschule.) HEFFELMANN.

Georg Wagner, *Camphenglykol und der vieratomige Alkohol aus Limonen*. Durch seine bekannten Unterss. hat R. MEYER die Thatsache festgestellt, daſs die gesättigten organischen Verbb. durch Oxydationsmittel hydroxyliert werden, indem an die Stelle ihrer H-Atome Hydroxyle treten. Nach dem Vf. (vgl. **88**. 775; **89**. I. 41) werden auch ungesättigte Verbb., welche Äthylen enthalten, durch Oxydationsmittel hydroxyliert mit dem Unterschiede, daſs bei ihnen die Hydroxylierung hauptsächlich nicht durch Substitution, sondern durch Addition erfolgt. Deshalb u. aus früher (l. c.) erörterten Gründen erweist sich die Oxydation mit K-Permanganat als ein treffliches Mittel zur Entscheidung der Frage, ob u. wieviel Äthylenbindungen in einer organischen Verb. enthalten, u. wie diese Bindungen in derselben verteilt sind. Nachdem die Methode an den einfacheren Verbb. ausgearbeitet war, versuchte Vf. sie zur Erforschung der Konstitution der Terpene zu verwerten.

Camphen. Nach der beistehenden Formel von WALLACH besitzt dieser KW-stoff

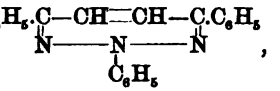


eine Äthylenbindung. Von dieser Konstitutionsformel ausgehend, durfte erwartet werden, daſs Camphen unter dem Einfluſse von K-Permanganat einen Glykol liefern würde, welcher durch Wasserabspaltung sich in Campher umwandeln lieſse. Die experimentellen Ergebnisse haben indes bisher nur den ersten Teil dieser Voraussetzung bestätigt, zugleich aber dargethan, daſs die Frage über die Konstitution des Camphens viel verwickelter erscheint, als man vermutet hatte. Der *Camphenglykol* ist sehr ll. in Ä., A., CS_2 u. Chlf., wl. in Bzl., es krystallisiert in monoklinen Nadeln, welche dem monoklinen Systeme angehören. Auf W. geworfen, gerät der sublimierte Glykol wie Campher in eine drehende Bewegung. Der Glykol spaltet leicht W. ab, namentlich beim Erwärmen seiner schwach salzsauren Lsg., wobei sich aber statt des erwarteten Camphers eine mit demselben isomere Verb. bildet, welche scharf ausgeprägte Aldehydeigenschaften besitzt. Aus dem Mitgeteilten zieht Vf. nur den einen Schluſs, daſs im Camphen eine Äthylenbindung vorhanden ist. Die Fähigkeit des Camphenglykols, leicht W. abzuspalten, stimmt mit der Unbeständigkeit des Bromadditionsprod. dieses Terpens überein.

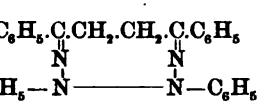
Limonen. Das Verhalten dieses Terpens weist darauf hin, daſs in demselben zwei Äthylenbindungen enthalten sind, u. zu demselben Schlusse führt auch sein Verhalten bei der Oxydation. Als Prod. derselben erhielt Vf. ein neutrales, krystallinisches Prod., welches sich als der dem Limonen entsprechende vieratomige A., *Limonetrit*, $C_{10}H_{16}(OH)_4$, erwies. Derselbe krystallisiert in feinen, glänzenden Nädelchen, ist in W. ll., schm. bei 191,5—192° u. hat einen schwach süſslichen Geschmack. (B. **23**. 2307—18. 28/7.) SACHSSE.

Carl Böttinger, *Weiteres über Gallussäure, Tannin und Eichengerbsäuren.* Wird Gallussäurelsg. im Reagensglase oder besser in einer weifsen Porzellanschale mit Natronlauge versetzt, so entsteht zunächst eine gelbe, dann rotgelbe Lsg., welche beim Umschwenken in prachtvollen roten Streifen an den Wandungen des Gefäfses herunterläuft. Auf Filtrierpapier gegossen, zeigt die nasse Fläche einer solchen Lsg. einen blauen Saum. Eine Tanninlsg. zeigt ebenfalls die roten Streifen, nicht aber den blauen Saum. Diese Farbenerscheinungen, welche wohl durch Sauerstoffaufnahme der Gallussäure u. Überführung in einen unbeständigen chinonartigen Körper hervorgerufen werden, fallen besonders bei Zusatz von metallischem Natrium zu den alkoh. Lsgg. der Gallussäure oder des Tannins auf, indem von dem sich unter Wasserstoffentwickelung lösenden Metall in der Gallussäurelsg. blaue, in der Tanninlsg. grünblaue Streifen, welche neben einem wenig oder nicht gefärbten Salze einen festen Körper enthalten, abfliefsen. Die Färbungen verschwinden mit dem Fortschreiten der Rk. u. sind gegen W. ganz unbeständig. Vf. gelang es nicht, Reduktionsprodd. der Gallussäure, des Tannins, der Eichengerbsäuren zu gewinnen, resp. Eichenholzgerbsäure in Gallussäure umzuwandeln u. erhielt bei diesen Verss. folgende Resultate: 1. Die Einw. von Natrium auf eine absolute alkoh. Lsg. von entwässerter Gallussäure ergab als Prod. wieder Gallussäure. 2. Tannin wurde durch Einw. von Natrium auf die alkoh. Lsg. in Gallussäure umgewandelt. 3. Die Prodd. der Einw. von Natrium auf eine Lsg. von Tannin in Amylalkohol (W. vollständig ausgeschlossen) waren: unverändertes Tannin, Gallussäure u. ein Amylderivat des Tannins, so dafs das Tannin lediglich verseift wurde, das gebildete Natriumsalz mit dem Amylalkohol ein Amylderivat des Tannins lieferte, u. das frei gewordene W. Tannin in Gallussäure umwandelte. 4. Natrium u. eine kochende amylalkoholische Lsg. von Aceteichenholzgerbsäure lieferten als Prodd.: a. Essigsäure; b. Eichenholzgerbsäure; c. zwei Amylabkömmlinge der Eichenholzgerbsäure (unl. in W.). Beim Erwärmen der ätherlöslichen Substanz tritt der charakteristische Geruch der Ätherarten des Phlobaphens u. Eichenrots auf; d. kleine Mengen eines Körpers, welcher die Rkk. der Gallussäure (?) gab; krystallisiert konnte letztere nicht ausgeschieden werden. Eine derartige grofse Übereinstimmung in dem Verhalten der Aceteichenholzgerbsäure u. des Tannins gegen metallisches Natrium zeigt sich auch bei der gleichen Rk. in den Lsgg. beider in Acetessigäther, indem durch die Einw. des Natriums Abkömmlinge des Tannins u. der Eichenholzgerbsäure mit Acetessigäther entstehen. Dem Tanninderivate ist Gallussäure beigemengt. Beim Kochen mit W. werden die Körper zersetzt, u. tritt hierbei ein Lindenblütenthee ähnlicher Geruch auf. Der Tannin- u. der Eichenholzgerbsäureabkömmling spalten beim Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure Aceton ab; ersterer scheidet hierbei gelbe Flocken ab, letzterer löst sich glatt rotbraun. 5. Natrium wirkt auf eine amylalkoholische Lsg. von Dibromeichenrindegerbsäure unter teilweiser Bromentziehung u. Bild. von Bromwasserstoff, einer organischen wasserlöslichen Substanz u. zwei bromhaltigen, in W. unl. Körpern, von welchen der in Ä. l. die Monobromverb. des Amyläthers der Eichenrindegerbsäure zu sein scheint. (A. **258**. 252—60. 23/6. [10/3.].) WACHTER.

Julius Culmann, *Über Tetraphenyltetracarbazon.* Bromacetophenon liefert mit Phenylhydrazin nach O. HESS (A. **232**. 234) den Körper $C_{14}H_{12}N_2$, dessen Konstitution Vf. aufzuklären suchte. Resultate: Die nach der RAOULT'schen Methode in Bzl.-Lsg. ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab zwischen 305 und 329 liegende Zahlen, so dafs der Verb. entsprechend dem berechneten Molekulargewicht 316 die verdoppelte Formel $C_{28}H_{24}N_4$ zukommt. Die Verb. enthält vier Phenylgruppen u. einen Kern $C_4H_4N_4$. Mit Säuren, am besten mit stark gekühlter, gesättigter alkoh. Salzsäure, in der Kälte behandelt, spaltet die Verbindung 1. *Anilin* ab und liefert 2. eine *Base* $C_{22}H_{17}N_3$ (orangegelb, amorph) von vielleicht der Konstitution:



entsprechend den aus den Osotetrazonen erhältlichen Osotriazonen. Das salzsaure Salz, $C_{22}H_{18}N_2Cl$ (F. über 300°) krystallisiert in feinen, weifsen Nadeln; 3. den Körper $C_{22}H_{18}N_2$ (F. 116°, gelbe Nadeln aus h. A., unl. in W.), der wahrscheinlich das Phenylhydrazinderivat des Diphenacyls, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ (F. 144°, weifse Nadeln aus h. A., in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe l.) ist. Diphenacyl wird nämlich beim Kochen des Körpers $C_{22}H_{18}N_2$ mit verd. Schwefelsäure neben geringen Mengen eines zweiten Prod. (F. 229°) gewonnen, so dafs die ursprüngliche Verbindung wohl die Atomgruppe: $C_6H_5.C.CH_2.CH_2.C.C_6H_5$ enthält. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure (30%ig.) liefert die Verb. $C_{22}H_{18}N_2$ ca. 50% Benzoësäure. Aufser der Gruppe $C_6H_5.C.CH_2.CH_2.C.C_6H_5$ sind in der ursprünglichen Verb., vom Hydrazin herstammend, die Molekülteile $C_6H_5.N_2$ u. $N_2.C_6H_5$ vorhanden, so dafs sich mit einiger Wahrscheinlichkeit für dieselbe die Konstitutionsformel:



ableiten läfst. Giebt man dem Körper die abgekürzte Formel $(C_6H_5)_4.C_4H_4N_4$, so kann derselbe als *Tetraphenyltetracarbazon* bezeichnet werden, wobei mit Tetracarbazon die noch nicht ganz aufgeklärte Gruppe $C_4H_4N_4$ angedeutet wird. (A. **258**. 235—42. 23/6. [28/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Rudolf Stahel, *Über einige Derivate des Diphenylhydrazins und Methylphenylhydrazins*. Wie Bittermandelöl (A. **190**. 179), Acetophenon (**87**. 1036) etc. sich mit Diphenylhydrazin vereinigen, so ist dieses auch bei den Zuckerarten der Fall, deren Diphenylhydrazinderivate im Gegensatz zu den Derivaten des Phenyl- u. Phenylmethylhydrazins in W. wl. sind. Infolge dessen lassen sich Traubenzucker, Galaktose u. Rhamnose mittels Diphenylhydrazin aus wss. Lsg. abscheiden und erkennen (E. FISCHER, **90**. I. 757). a. Das *Diphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2N.NH_2$ (K. 220° bei 40 bis 50 mm, F. 34,5°, farblose, monokline Tafeln) verbindet sich in der Kälte nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen (100°), in alkoh. Lsg. mit den gewöhnlichen Zuckerarten zu folgenden Hydrazonen: 1. *Glykosediphenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_5{=}N.N(C_6H_5)_2$ (F. 161—162°, farblose, schief abgeschnittene Prismen aus h. W.), wird durch Ä. aus der alkoh. Lsg. des Reaktionsproduktes von Traubenzucker u. Diphenylhydrazin ausgeschieden u. ist das rascheste u. bequemste Mittel, um Traubenzucker neben Lävulose nachzuweisen. 2. *Mannosediphenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_5{=}N.N(C_6H_5)_2$ (F. 155°, farblose Prismen), wegen der Ähnlichkeit mit dem Glykosederivat zur Unterscheidung von Mannose u. Glykose nicht geeignet. 3. *Galaktosediphenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_5{=}N.N(C_6H_5)_2$ (F. 157°, farblose, flache Prismen aus h. W.), zur Unterscheidung von Galaktose u. Glykose nicht brauchbar. 4. *Rhamnosediphenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_4{=}N.N(C_6H_5)_2$ (F. 134°, farblose, seideglänzende Nadeln aus h. W.), mittels Rhamnose (Isodulcit) u. Diphenylhydrazin. — b. Die Diphenylhydrazone des Furfurols u. Salicylaldehyds entstehen beim Zusammenbringen von Aldehyd u. Base bei gewöhnlicher Temperatur: 1. *Furfuroldiphenylhydrazon*, $C_4H_3O.CH{=}N.N(C_6H_5)_2$ (F. 90° unkorr., schwachgelbe, flache Nadeln aus verd. A.), in konz. Schwefelsäure, Salzsäure u. Eisessig mit prachtvoll roter Farbe l., welche bei den beiden ersteren in schmutzig Braun umschlägt. 2. *Salicylaldehyddiphenylhydrazon*, $C_6H_4.OH.CH{=}N.N(C_6H_5)_2$ (F. 138,5° unkorr., farblose, harte Nadeln aus 80%ig. A., ll. in Ä.; fast unl. in W.). — c. Mit Schwefelkohlenstoff reagiert das weniger basische Diphenylhydrazin langsamer als Phenylhydrazin, u. man erhält die *Diphenylsulfocarbazinsäure*, $(C_6H_5)_2N.NH.CS.SH$ (F. gegen 109° unter Zers., goldgelbe, häufig 8—10 mm lange Prismen aus CS_2, unl. in W., ll. in A., Ä. etc.), ziemlich leicht zersetzlich, liefert bei der Dest. H_2S, CS_2 u. Diphenylamin; nicht gelang die Darst. des Sulfoharnstoffs, $(C_6H_5)_2N.$

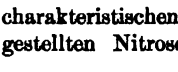
$NH—CS—NH.N(C_6H_5)_2$, durch Erwärmen der Sulfocarbazinsäure mit Diphenylhydrazin. Zum Vergleich mit dieser Rk. in Wechselwirkung gebrachter Schwefelkohlenstoff u. Methylphenylhydrazin liefern schon in der Kälte den Sulfoharnstoff, *Dimethyldiphenylsulfocarbazid*, $(C_6H_5)(CH_3)N.NH.CS.NH.N(C_6H_5)(CH_3)$ (F. 168° nicht ganz konstant unter Gasentwickelung, farblose Krystalle, unl. in W., ll. in absolutem A.), der wahrscheinlich aus primär gebildetem, sulfocarbazinsaurem Salz durch Schwefelwasserstoffabspaltung entsteht. (A. **258**. 242—51. 23/6. [28/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

F. Krafft, *Über Dibenzamid.* Im Verein mit P. EITNER hatte Vf. schon die Beobachtung gemacht, daſs bei der Darst. des *Kyaphenins* mittels der Tricyanidsynthese aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, stets nur geringe Mengen dieser Verb. gebildet wurden; die Rk. muſste demnach in der Hauptsache anders verlaufen sein. Als Hauptprod. war *Dibenzamid*, $(C_6H_5.CO)_2NH$ entstanden. Bessere Ausbeute an letzterem erhielten der Vf. u. KARSTENS durch Einw. von 7 Tln. rauch. H_2SO_4 auf 10 Tle. Benzonitril. 120—140 g Ausbeute aus 200 g Benzonitril 120—140 g; F. 148°. Feine, glänzende Nädelchen. Spaltet sich, über 148° erhitzt, in Benzonitril u. Benzoësäure; unter längerem Einw. von sd. W. oder verd. Säuren wird es unter Aufnahme von W. in Benzoësäure u. Benzamid umgewandelt. Aus der Lsg. in k. Natronlauge wird es beim sofortigen Zusatz von Säuren unzers. abgeschieden, beim längeren Stehen in alk. Lsg. tritt glatter Zerfall in benzoësaures Na u. Benzamid ein. Dibenzamidnatrium wird annähernd rein durch Digerieren von Benzamid mit Na-Draht unter trockenem Ä. erhalten. Das Ag-Salz entsteht durch Fällen von alkoh., ammoniak. Lsg. von Dibenzamid mit k. $AgNO_3$-Lsg. In k. A. ist Dibenzamid ziemlich ll.; längere Zeit in sd. A. erhitzt oder kurze Zeit im geschlossenen Rohr, geht es in Benzoësäureäthylester u. Benzamid über. (B. **23**. 2389—93. 28/7. Heidelberg. Labor. d. Vfs.) HEFELMANN.

C. Zatti und **A. Ferratini**, *Synthese der β-Indolcarbonsäure.* Aus den Erfahrungen, die man bis jetzt über das Verhalten des Indols gegen Essigsäureanhydrid gesammelt hat (vgl. **90**. II. 57), geht hervor, daſs die Acetylgruppe auſser dem Iminwasserstoff nur den in der β-Stellung befindlichen Methinwasserstoff zu ersetzen im stande ist. Es schien daher nicht ohne Interesse, nachzusehen, ob auch bei der Einw. anderer negativer Radikale auf das Indol β-Substitutionsprodd. hervorgehen würden. Das Indol geht auch mit CO_2 in weit überwiegender Menge in β-Indolcarbonsäure, $C_9H_7NO_2$ über, von welcher Vff. den Methylester dargestellt haben. Derselbe schm. bei 147—148° u. bildet weiſse, flache Nadeln. Die β-Indolcarbonsäure giebt, wie zu erwarten, kein Iminanhydrid. Beim Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid erhält man ein gemischtes Anhydrid der β-Indolcarbonsäure u. der Essigsäure, $C_8H_6NCO.O.CO.CH_3$. Dasselbe ist sehr leicht zersetzbar u. wird beim fortgesetzten Kochen mit kohlensaurem Natron vollständig in Essigsäure u. β-Indolcarbonsäure gespalten. (B. **23**. 2296—98. [5/7.] Bologna. CIAMICIAN's Lab.) SACHSSE.

C. Zatti und **A. Ferratini**, *Nitrosoindol.* Aus den Unterss. E. FISCHER's über die Indole hat sich ergeben, daſs nur die in der β- (Pr3) u. αβ- (Pr 2,3) Stellung substituierten Indole mit salpetriger Säure wirkliche Nitrosamine liefern können. Das Indol selbst ist in dieser Beziehung nur wenig untersucht, nach NENCKI liefert dasselbe mit rauchender Salpetersäure eine rotbraune Substanz, die Nitrosoindolnitrat sein soll. Durch Behandlung von Indol, in überschüssiger 90%iger Essigsäure gelöst, mit Na-Nitrit erhielten Vff. zwei Substanzen, von welchen die eine nach Reinigung in Form gelber glänzender Krystalle erhalten wurde, welche bei 171—172° unter Zers. schmolzen. Die Substanz hat alle Eigenschaften der Nitrosamine. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt sie mit leichter Verpuffung, mit Phenol u. Schwefelsäure giebt sie die LIEBERMANN'schen Farbstoffe, durch Reduktion wird sie in Indol

zurückverwandelt. Das wiedergewonnene Indol wurde an seinem F. (52°) u. anderen charakteristischen Eigenschaften erkannt. Die Eigenschaften des von den Vff. dargestellten Nitrosokörpers stimmen mit denjenigen der von FISCHER näher untersuchten Nitrosoindole so gut überein, daſs Vff. mit Hinblick auf seine Zus. nicht zweifeln würden, ihn als wahres Nitrosoindol von der beistehenden Formel anzusehen, wenn der hohe F. dieser einfachen Formel nicht widerspräche. Vff. vermuten daher, daſs das von ihnen aufgefundene wahre Nitrosoindol nicht die einfache, sondern wahrscheinlich die verdoppelte Formel haben wird.



Die zweite Substanz, welche Vff., wie bemerkt, erhielten, u. die an den NENCKI'schen Nitrosokörper erinnert, scheint kein eigentliches Nitrosamin zu sein. (B. **23**. 2299—2302. 28/7. [6/7.] Bologna. CIAMICIAN's Labor.) SACHSSE.

C. Zatti u. **A. Ferratini**, *Methylierung des Indols*. Bekanntlich läſst sich das Pyrrol durch fortgesetzte Methylierung in eine Base verwandeln, welche die Formel eines Heptamethyldihydropyridins besitzt. Diese auffallende Eigenschaft lieſs es wünschenswert erscheinen, auch das Verhalten des Indols bei fortgesetzter Methylierung zu untersuchen. Vor einiger Zeit haben CIAMICIAN u. der eine der Vf. gezeigt, daſs man bei der Behandlung des Indols mit Jodmethyl dieselbe Base erhält, welche FISCHER u. STECHE aus dem α-Methylindol dargestellt hatten. Die letztgenannten haben dieselbe als Dihydrodimethylchinolin aufgefaſst, während die Verss. der Vff. beweisen, daſs hier bereits ein *Dihydrotrimethylchinolin* vorliegt. Die Ursache, welche FISCHER bestimmt hat, die aus dem α-Methylindol erhaltene Base als Dihydrodimethylchinolin aufzufassen, liegt offenbar in dem Umstande, daſs derselbe die freie Base analysiert hat. Die Zus. des Dihydrodimethylchinolins ist nämlich von jener des Trimethyldihydrochinolins so wenig verschieden, daſs die Unterschiede innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen liegen.

Erhitzt man *Trimethyldihydrochinolin* mit einem Überschusse von Jodmethyl 3 Stdn. auf 100°, so erhält man eine feste Krystallmasse von Jodhydraten, die sich durch absol. A. in zwei Salze scheiden läſst. Das Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins bleibt gröſstenteils zurück, während ein anderes Salz in Lsg. geht. Letzteres ist nach Reinigung ein schwach rosenrotes, hrystallinisches Pulver, das bei 169° schm. u. die Zus. des *Pentamethyldihydrochinolinjodhydrates*, $C_{14}H_{19}N.HJ$, besitzt. Beim Behandeln mit Kali wird das Salz sofort zers., und es entsteht eine farblose, ölige, in Ä. ll. Fl., die sich an der Luft rötet. Sie hat mit der ursprünglichen Base viele Eigenschaften gemein, so den ziemlich ähnlichen Geruch u. die Fähigkeit, in stark salzsaurer Lsg. durch Eisenchlorid gefällt zu werden. Der Nd. ist anfangs ölig u. erstarrt nach einiger Zeit zu lichtgelben Nädelchen.

Das Verhalten des Indols gegen Jodmethyl entspricht somit vollkommen dem des Pyrrols. In beiden Fällen bildet sich zunächst die vollständig methylierte Dihydrochinolin-, bez. Dihydropyridinbase, welche beide im stande sind, bei fernerer Methylierung zwei weitere Methylgruppen aufzunehmen. Es entstehen so die jodwasserstoffsauren Salze des einfach methylierten Dihydrochinolins und des siebenfach methylierten Dihydropyridins. (B. **23**. 2302—7. 28/7. [12/5.] Bologna. CIAMICIAN's Lab.) SACHSSE.

Eug. Bamberger und **C. Burgdorf**, *Zur Kenntnis des Chrysens*. BAMBERGER hatte im Verein mit J. KRANZFELD (B. **18**. 1931) auf analytischem Wege festgestellt, daſs der Bauplan, welcher dem Chrysen zu grunde liegt, derselbe sein müsse wie derjenige des Phenanthrens. Chrysen enthält zweifelsohne an Stelle des einen Benzolkernes des Phenanthrens einen Naphtalinkomplex, wo indes die Bindestellen dieser beiden Systeme zu suchen sind, muſs vorläufig noch dahingestellt u. das zusammengezogene Symbol $\begin{matrix} C_6H_4-C_{10}H_6 \\ CH=CH \end{matrix}$ bestehen bleiben.

BAMBERGER u. KRANZFELD hatten eine Reihe von Derivaten des Chrysochinons dargestellt, bei denen sich ein völliger Parallelismus mit denen des Phenanthrenchinons erkennen liefs: Phenanthrenchinon u. Chrysochinon, Diphenylglykolsäure u. Chrysoglykolsäure, Diphenylenketon u. Chrysoketon, Fluorenalkohol u. Chrysofluorenalkohol, Fluoren und Chrysofluoren. Die Analoga der Diphensäure und der Phenylbenzoësäure wurden nicht erhalten. Die Vff. konnten nunmehr das Analogon der Phenylbenzoësäure durch Einw. von schm. KOH auf Chrysoketon oder Chrysochinon erhalten:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}>CO + H_2O = \begin{matrix}C_6H_4—COOH\\C_{10}H_7\end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_6—COOH'\end{matrix}$$

welche Verb. sie *Chrysensäure* nennen. Ob letztere Naphtylbenzoësäure oder Phenylnaphtoësäure ist, lassen die Vff. noch unentschieden, da der Mutterkohlenwasserstoff nicht daraus dargestellt werden konnte. Eine zweite Säure erhielten sie aus Chrysoketon durch Einw. von alkoh. KOH bei 180°, jedoch noch nicht rein genug u. in zu geringer Menge, um daraus den KW-stoff abzuspalten. Das von GRÄBE (B. **6**. 66; **7**. 782) und E. SCHMIDT (Jpr. [2.] **9**. 285) dargest. Phenylnaphtalin, F. 104—105°, halten die Vff. für ein Gemenge von KW-stoffen und daher nicht für den Grundkohlenwasserstoff. Der F. bleibt beim Umkrystallisieren nicht völlig konstant.

Chrysochinon, $\begin{matrix}C_6H_4—CO\\C_{10}H_6—CO\end{matrix}$. Darst. am zweckmäfsigsten wie folgt: 50 g Chrysen werden fein gepulvert und mit 1 kg Eisessig verrieben. Der Brei wird innerhalb 8—10 Stunden siedend mit 100 g CrO_3 in 1000 g Eisessig versetzt. Ausbeute 96—97% der Theorie. Durch $KMnO_4$ wird das Chinon partiell leicht zu Phtalsäure oxydiert.

Chrysoketon, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}>CO$, schon von BAMBERGER und KRANZFELD dargestellt. 1 Tl. gepulvertes Chinon wird mit 7,5 Tln. PbO gemischt, getrocknet u. auf dem Verbrennungsofen destilliert unter 50 mm Hg Druck. Ausbeute 70—75% der Theorie. Sublimiert in hellgelben, pulverigen Krystallen, erstarrt aus dem Schmelzfluſs in langen, rubinroten Nadeln, F. 132,5°, 2,5° höher, als früher angegeben.

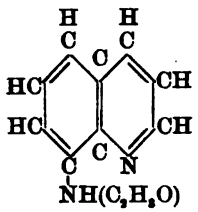
Chrysensäure, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7—COOH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_6H_4—COOH\\C_{10}H_7\end{matrix}$, Prod. der Einw. von schm. KOH auf Chrysochinon. Die Darst. ist eine sehr subtile. Atlasglänzende, silberweifse Blättchen, ll. in A., Ä., Bzl., Eisessig, Chlf. u. Aceton, wl. in W., F. 186,5°. Entsteht vermutlich aus Chrysoketon, da es quantitativ aus letzterem u. schm. KOH entsteht. *Ba-Salz*, $C_{34}H_{22}O_4Ba + H_2O$. Silberglänzende Nadeln. Die Säure läfst glatt in das Keton zurückverwandeln durch Lösen in H_2SO_4 u. Eintragen der Lsg. in Eiswasser; ebenso verhielt sich Phenylbenzoësäure, das glatt in Diphenylenketon übergeht. Die Säure konnte nicht in einen um 1 C-Atom ärmeren KW-stoff übergeführt werden.

Isochrysensäure (?). Entsteht aus Chrysoketon durch Einw. von alkoh. KOH bei 170°, bezw. später bei 190—195°. Nicht rein erhalten. Durch Erhitzen mit trockenem $Ca(OH)_2$ wird ein KW-stoff vom F. 181,5° abgespalten. Silberweifse, atlasglänzende Blättchen, swl. in k., ll. in h. A. Nicht näher unters.

Mononitrochrysen, $C_{18}H_{11}.NO_2$. Schon von LIEBERMANN und E. SCHMIDT dargestellt. 10 g Chrysen werden mit 100 g Eisessig verrieben u. mit 4,5 g HNO_3 (D. 1,415) einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Liefert ein Nitrochrysochinon, welches mit o-Toluylendiamin ein Azin, mit Triamidobenzol ein Eurhodin, mit alkoh. KOH die BAMBERGER'sche Rk. gab, sich in konz. H_2SO_4 kornblumenblau löste, also alle Chrysochinonreaktionen lieferte.

Amidochrysen, $C_{18}H_{11}NH_2$. Aus Nitrochrysen durch Reduktion mit Sn u. HCl. Weifses, kryst. Pulver, ll. in A., Bzl., Aceton, CS_2 u. Chlf. mit blauvioletter Fluoreszenz; swl. in Lg., unl. in W., F. 199°. Mit Diazobenzolsulfosäure Farbstoffbildung. *Chloroplatinat*, gelbe Flocken. Salze sämtlich swl., Sulfat l. in konz. H_2SO_4. Verhalten gegen HNO_2 soll noch unters. werden. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger, konz. HCl auf 170° wird ein nicht näher studiertes Oxychrysen erhalten. (B. **23**. 2433—46. 28/7. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HEFELM.

G. M. Kyritz, *Über Säurederivate des o-Amidochinolins*. Das zur Darst. des o-Amidochinolins benutzte Chinolin gewann Vf. durch Reinigung des Chinolins des Handels (Steinkohlenteerchinolin) auf folgende Weise: Die aus käuflichem Chinolin bei 235—236° übergegangene Fraktion wird in der molekularen Menge Salzsäure gel. u. dann mittels der berechneten Menge Zinkchlorid als $(C_9H_7.NHCl)_2.ZnCl_2$ (wl. in W.) gefällt. Aus dem Doppelsalz wird dann durch Natronlauge das Chinolin abgeschieden, von der Salzlsg. abgehoben u. durch fraktionierte Dest. gereinigt (K. 236 bis 237°). Es giebt weder Rkk. auf Chinaldin (Bildung von Chinophtalon mittels Phtalsäureanhydrid), noch auf Steinkohlenteerchinolin (mittels P_2O_5; B. **17**. 2618). Aus dem durch Nitrieren erhaltenen Nitrochinolin wurde die o-Verb. (F. 89°, aus A.) von der p- u. m-Verb. nach CLAUS u. KRAMER (B. **18**. 1243) durch partielle Fällung getrennt. Das o-Nitrochinolin wurde nun nach KÖNIGS (B. **12**. 450) mit Zinn und Salzsäure reduziert, das o-Amidochinolin durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus Metallretorten mit Wasserdämpfen abdestilliert. Metallretorten liefern gröfsere Ausbeuten, da fast bis zur Trockene destilliert u. mit weniger Dampf- u. Wassermengen gearbeitet werden kann. Der Rest des im Destillate gelösten Amidochinolins wird durch Pikrinsäure als o-Amidochinolinpikrat, $C_9H_8N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$ (F. 160 bis 161°, orangerot, explosiv, ll. in warmem Weingeist, wl. in Ä. u. Chlf.) gefällt u. aus dieser Verb. entweder mittels Kalilauge und Dest. oder besser mittels Kalilauge (Digerieren), Ausschütteln mit Ä., Versetzen der äth. Lsg. mit schwefelsäurehaltigem W. u. Dest. mit Natronlauge das o-Amidochinolin (F. 67°, schuppige, weifse Blättchen) gewonnen. Das o-Amidochinolin zeigt sich, soweit es sein Acetyl- u. Phtalylderivat betrifft, ebenso reaktionsfähig als Anilin. Das *Acet-o-amidochinolin*:



(F. 102,5°, K. über 300°, farblose, geruchlose Nadeln, stark bitter, auf der Zunge brennend, ll. in 95%ig. A., Ä., Bzl. u. Chlf., wl. in k. W.) ist völlig neutral, sehr widerstandsfähig gegen die meisten Reagenzien, liefert erst beim Kochen mit konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit W. u. Zusatz von Kaliumdichromat den blutroten Farbstoff (Rk. von Amidochinolin), u. wird erst beim Kochen mit konz. Kalilauge in Amidochinolin u. Kaliumacetat zerlegt; erhalten wird die Verb. sowohl mittels Acetylchlorid, als auch Essigsäureanhydrid, als auch Eisessig, z. B.:

$$C_9H_6N.NH_2 + CH_3.COCl = C_9H_6N.NH.C_2H_3O + HCl.$$

Das *Phtalyl-o-amidochinolin* (Chinolylphtalimid), $C_{17}H_{10}N_2O_2$ (F. 227,5°, K. über 300°, weifse, flache, geruchlose Krystalle aus A., fast unl. in W., daher ohne Geschmack auf der Zunge, l. in h. Chlf. u. Ä.) wurde durch Erhitzen (85—88°, dann 1½ Stunde auf 130°) von Phtalsäureanhydrid u. o-Amidochinolin erhalten, ist neutral, wird durch konz. Kalilauge u. durch kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zersetzt. — Eine Sulfosäure des Amidochinolins konnte noch nicht gewonnen werden. (Ar. **228**. 362—73. 14/7. [17/6., resp. Dez. 89.] Bern. Lab. d. Staatsapotheke.) WACHTER.

Gustav Bruhns, *Adenin und Hypoxanthin*. Die Trennung beider Verbb. gelingt nach dem Vf. am besten durch Überführung derselben in ihre pikrinsauren

Salze, welche sehr ungleich in W. l. sind. Versetzt man eine Lsg. von salzsaurem Adenin mit einer Lsg. von Na-Pikrat, so bildet sich sofort ein amorph aussehender flockiger, hellgelber Nd., welcher sich in sd. W. in ziemlich bedeutender Menge löst u. beim Erkalten auskrystallisiert. Auch beim Versetzen kalter, konz. wss. Adeninlsg. (1 : 1086) mit ebensolcher Pikrinsäurelsg. entsteht sofort dasselbe Salz. Mischt man endlich Adeninlsg. mit Natriumpikrat, so entsteht selbst bei gröfserer Konz. kein Nd. Andererseits ist auch ausgefälltes pikrinsaures Adenin schon in der äquivalenten Menge Natronlauge u. etwas weniger leicht in Natriumcarbonatlsg. l. Das an der Luft getrocknete Salz entspricht der Formel $C_5H_5N_5.C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, bei 100° verliert es sein W., verträgt aber das Trocknen bei 145° u. sogar bei 220°, ohne seine wesentlichen Eigenschaften zu verlieren. Seine Löslichkeit in W. bei 15 bis 20° ist 1 : 3500, in h. W. u. 96%ig. A. ist es bedeutend leichter löslich. Wird eine k. konz. wss. Lsg. des Salzes mit $^1/_{10}$ Volum einer ebensolchen Lsg. von Na-Pikrat versetzt, so scheiden sich binnen wenigen Minuten $^5/_7$ der darin enthaltenen Menge an pikrinsaurem Adenin ab. Durch dieses Verhaten des pikrinsauren Adenins wird es möglich, Adenin nahezu quantitativ aus wss. neutralen Lsgg. abzuscheiden, da die Löslichkeit bis auf 1 : 13 750 gesunken ist. Verdünnt man vier Tropfen konz. k. Adeninlsg. (1 : 1086) zu 10 ccm u. fügt 0,5 ccm konz. Pikrinsäurelsg. hinzu, so entsteht selbst nach 15 Minuten kein Nd. Setzt man nun 0,5 ccm konz. Lsg. von Na-Pikrat hinzu, so bildet sich in kurzer Zeit eine beträchtliche Ausscheidung von feinen Nadeln. Die Ausfällung des Adenins durch Na-Pikrat wird durch Hypoxanthin in keiner Weise geändert. Bei den Kontrollverss. wurde die abgewogene Menge in einigen Tropfen Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure gel., mit W. verd. u. so lange mit einer k. konz. Lsg. von Na-Pikrat versetzt, bis die sattgelbe Farbe dieser Lsg. sich der ganzen Fl. mitteilte. Ob man nach wenigen Minuten abfiltriert oder längere Zeit wartet, ist für das Resultat ganz gleichgültig, solange die Fl. neutral oder schwach sauer ist. Bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali oder kohlensauren Alkalien selbst in geringer Menge wird aber die vollständige Fällung verhindert. Ein zu grofser Säureüberschufs wirkt ebenfalls nachteilig, weniger wegen Erhöhung der Löslichkeit des pikrinsauren Adenins, als weil er die Ausscheidung von Pikrinsäure aus dem überschüssigen Na-Pikrat bewirken würde.

Zur Bestimmung des Hypoxanthins in dem Filtrate des Adeninpikrates benutzt man die Silberverbb., wobei namentlich das Verhalten derselben gegen Salzsäure u. Pikrinsäure in betracht kommt.

Das Hypoxanthinsilber, $2(C_5H_2Ag_2N_4O)H_2O$ (bei 120° getrocknet), eignet sich sehr gut zur quantitativen Bestimmung, jedoch nur bei Abwesenheit solcher Säuren, deren Silbersalze in schwach ammoniakal. Fl. unl. sind, doch mufs der Nd. längere Zeit wenigstens 2 Stdn. bei 120° getrocknet werden, wenn er genau der angegebenen Formel entsprechen soll. Setzt man vor der Fällung 5 ccm Na-Pikratlsg. zu der hypoxanthinhaltigen Fl., so ist der Nd. gelb u. läfst sich durch h. W. nicht ganz von dieser Färbung befreien. Wäscht man aber bis zur völligen Farblosigkeit des Filtrates aus, so ist diese Verunreinigung mit Pikrinsäure nicht von grofsem Belang. Von dem Adenin giebt es zwei Silberverbb., $C_5H_4AgN_5$, u. $C_5H_3Ag_2N_5.H_2O$. Durch vorsichtigen Zusatz von Silbernitrat zu ammoniakalischer Adeninlsg. bis zur beendigten Fällung gelingt es indessen nicht, die Monoverb. frei von der Diverb. darzustellen. Wohl aber ist die Fällung mit ammoniakalischer Ag-Lsg. geeignet, das Adenin vollständig aus seinen Lsgg. niederzuschlagen. Die Ag-Verbb. sind in NH_3 selbst bei Siedetemp. swl.

Das Hypoxanthinsilbernitrat entspricht nur selten genau der Formel $C_5H_4N_4O.AgNO_3$. Bei der Behandlung mit NH_3 verliert das Hypoxanthinsilbernitrat nicht allein die Salpetersäure, sondern auch die Hälfte des Hypoxanthins u. wandelt sich in $C_5H_2Ag_2N_4O.3H_2O$ um. Die Inkonstanz des Adeninsilbernitrates ist schon von

KOSSEL hervorgehoben worden. Die bisher dargestellten Präparate von Adeninsilbernitrat u. von Hypoxanthinsilbernitrat mit höherem Ag-Gehalte sind Gemenge von Verbb. mit einem Molekül Silbernitrat u. mit zwei Molekülen. Die letzteren Verbb. sind aber sehr unbeständig u. werden teilweise schon durch verd. Salpetersäure, noch stärker durch W. in Silbernitrat u. die einfacheren Verbb. zerlegt.

Versetzt man eine sd. Lsg. von Hypoxanthinpikrat mit Silbernitratlsg., so entsteht ein Nd. von Hypoxanthinsilberpikrat, welcher zur quantitativen Bestimmung der Base sehr brauchbar ist. Das Adeninpikrat giebt in k. wss. Lsg. mit Silbernitrat sofort einen amorphen, gelben Nd. Fällt man dagegen eine sd. Lsg. von Adeninpikrat mit Ag-Lsg., so wird der Nd. bald krystallinisch u. entspricht dann der Formel $C_5H_4AgN_5.C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

Nachdem das Adenin in der beschriebenen Weise durch Natriumpikrat ausgefällt worden ist, bietet die Bestimmung des Hypoxanthins im Filtrate weiter keine Schwierigkeiten, wenn Salzsäure u. andere Säuren, deren Ag-Salze in NH_3 sich nicht ganz leicht l., abwesend sind. Man braucht nur mit NH_3 schwach zu übersättigen, mit Silbernitrat in der Siedehitze auszufällen u. den schwach gelb gefärbten Nd. mit h. W. bis zur Farblosigkeit des Filtrats auszuwaschen u. 2—3 Stdn. bei 120° zu trocknen. Eine kleine Korrektur ist wegen des Gehaltes an Pikrinsäure u. von Adeninsilber erforderlich.

Adenin u. Hypoxanthin bilden zusammen eine Verb., die aus gleichen Molekülen besteht. Dieselbe läfst sich durch Zusammenbringen gleicher Gewichtsteile der beiden Basen in h. wss. Lsg. bei der Abkühlung amorph erhalten. Später gelang es dem Vf. auch, diese Verb. durch Auflösen in stark verd. NH_3 u. freiwillige Verdunstung krystallisiert darzustellen. Das Adeninhypoxanthin ist in W. leichter l. als seine Komponenten u. bildet ein einheitliches Chlorhydrat. Die Verb. ist jedoch nur eine lockere, denn bei Zusatz von Goldchlorid entsteht sofort das charakteristische Goldsalz des Adenins. Auch scheinen sich bei Anwendung von Schwefelsäure u. Salpetersäure gewöhnlich keine Doppelverbb. zu bilden.

Versetzt man eine sd. wss. Lsg. von Adenin mit einer konz. Quecksilberchloridlsg., so entsteht ein feinkörniger Nd. von $C_5H_4N_5.HgCl$ nach der Gleichung $C_5H_5N_5 + HgCl_2 = C_5H_4N_5.HgCl + HCl$. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so entsteht ein flockiger, weifser Nd., $C_5H_4N_5Hg_2Cl_3$. Kocht man Adeninlsg. mit grofsem Überschusse von $HgCl_2$ u. viel HCl bis zur vollständigen Auflösung des anfangs entstandenen Nd., so erhält man beim Erkalten krystallinische Prodd., die aber in ihrer Zus. schwanken. Löst man die Verb. $C_5H_4N_5.HgCl$ in warmer verd. Salzsäure u. läfst krystallisieren, so erhält man das Doppelsalz $C_5H_5N_5.HCl.HgCl_2.2H_2O$.

Ein Chlorquecksilberhypoxanthin, $C_5H_3N_4O.HgCl$, erhält man, wenn man zu sd. Lsg. von Hypoxanthin die äq. Menge von $HgCl_2$ setzt. Setzt man zu einer wss. Lsg. von Hypoxanthin in der Kälte $HgCl_2$-Lsg. in grofsem Überschusse, so entsteht ein krystallinischer Nd., $C_5H_3N_4O.Hg_2Cl_3$. Kocht man denselben mit W. unter Zusatz von möglichst wenig HCl bis zur vollständigen Auflösung, so bilden sich bei der Abkühlung kleine Krystalle von $C_5H_4N_4O.HgCl_2 + H_2O$.

Beim Versetzen einer h. konz. wss. Lsg. von pikrinsaurem Adenin mit einem Überschusse von Na-Pikrat u. dann von $HgCl_2$ bildet sich ein krystallinischer Nd., $(C_5H_4N_5)_2Hg.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, der insofern von nicht ganz konstanter Temperatur ist, als er je nach der Temperatur bei seiner Bildung 1—2 Mol. Krystallwasser enthält. Eine Mischung h. Lsgg. von Adenin u. Quecksilbercyanid scheidet beim Erkalten Krystalle von $(C_5H_5N_5)_2Hg(CN)_2$ aus. Versetzt man eine wss. Adeninlsg. mit Kaliumwismutjodid, dessen Auflösung freie HJ enthält, so bildet sich eine starke, dem Kohlenoxydhämoglobin ähnlich gefärbte Fällung, die unter dem Mikroskop aus glänzenden roten Nadeln besteht. Die Zus. dieser Verb. ist $C_5H_5N_5.HJ.2BiJ_3 + H_2O$. (Z. **14**. 533—75. 26/7. [5/5.] Berlin. Chem. Abt. d. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Krabbe, *Wirkung des Diastaseferments.* Die in den Stärkekörnern in Berührung mit Diastase entstehenden Korrosionen werden auf ein Eindringen des Ferments zwischen die mizellaren Räume des Korns u. auf eine Auslaugung zurückgeführt. Vf. sucht nun zu beweisen, dafs die Diastase nicht zwischen die Stärkemizellen vorzudringen vermag, u. dafs die Porenkanäle an den korrodierten Körnern auf einer lokalen Einw. der Diastase beruhen, indem an bestimmten Regionen eines Stärkekorns in zentripetaler Richtung die Substanz Molekül für Molekül weggenommen wird. Daher sieht man auch niemals eine Korrosion im Innern anfangen. Durch Pergamentpapier, engporige Thonzellen u. Cellulosewände filtriert bei Vermeidung von Überdruck keine Diastase hindurch. Da nun die intermizellaren Räume eines Stärkekorns sicherlich viel kleiner sind als die Poren eines Thoncylinders, so folgt daraus, dafs die Diastase ein Stärkekorn nicht zu durchdringen vermag. Die Diastase ist aufser Stande, in der Form zu wandern, in welcher sie Stärke in Zucker verwandelt. Um eine Wanderung der Diastase zu ermöglichen, mufs sie zuvor irgend eine chemische Veränderung erfahren, um alsdann an dem Orte ihrer Wirksamkeit wieder hergestellt zu werden. Es läfst sich aber wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit behaupten, dafs die Diastase überhaupt nicht wandert, sondern direkt an dem Orte ihrer Wirksamkeit entsteht. (PRINGSHEIM's Jahrbücher f. wiss. Bot. **21**. 4; CPh. **4**. 192—94. 5/7.) SACHSSE.

Ed. von Raumer, *Über das Verhalten verschiedener Hefearten gegenüber den Dextrinen des Honigs und des Kartoffelzuckers.* Vf. hatte früher festgestellt, dafs die in reinem Honig vorkommenden Dextrine mit keinem der bisher bekannten völlig übereinstimmen, dem Gallisin von SCHMITT jedoch am nächsten stehen. Entgegen den Beobachtungen MADER's (AH. 1890), dafs die meisten Honige nach der Vergärung noch Rechtsdrehung zeigten, kam SIEBER zu dem Schlusse, dafs reine Naturhonige nach der Vergärung keine Drehung zeigen u. keine Dextrine enthalten. Vf. hatte früher nur mit Weinhefe oder mit Bierhefe gearbeitet. Bei Anwendung von Weinhefe trat bei gleicher Gärdauer stets eine viel stärkere Rechtsdrehung auf bei denselben Honigsorten, als bei frischer, gut ausgewaschener Bierhefe. Entsprechend den Angaben von BARTH (PCH. **26**. 87) erzielte Vf. bei Weinhefe erst nach mehrmaliger Erneuerung der Hefe u. nach etwa drei- bis vierfach so langer Zeit denselben Vergärungsgrad, den er bei Bierhefe schon nach 2×24 Stunden erreichte. Vf. vermutete, dafs die von SIEBER verwendete Preſshefe sich zur Bierhefe verhalte, wie diese zur Weinhefe, u. nahm Rücksicht auf die Beobachtung GASTINE's, zufolge deren die schwere Vergärbarkeit der Honiglösungen durch den Mangel derselben an N-haltigen und mineralischen Nährstoffen bedingt ist. Die Nährlsgg. stellte Vf. nach TOLLENS aus Hefedekokt dar. Aus den Verss. ging hervor, dafs die Hefenährlsg. zwar die Wirksamkeit der Hefe durchweg etwas steigert, jedoch in kaum nennenswertem Grade, dafs aber der Grad der Vergärung allein von der Hefeart abhängig ist, u. die Reihenfolge der Hefearten nach ihrem Vermögen, Dextrine zu vergären, folgende ist. Weinhefe greift Dextrine kaum an u. verarbeitet erst nach längerer Zeit einen Teil derselben, während Bierhefe in der Mitte steht, u. Preſshefe die Dextrine des Honigs leicht vergärt. Es zeigte sich ferner, dafs Preſshefe im stande ist, viel gröfsere Mengen von Dextrinen des Kartoffelzuckers zu vergären, als Bierhefe, u. wenn auch nicht eine vollständige Vergärung möglich war, so ist doch das Verhältnis zwischen beiden Hefearten charakteristisch. Der unvergorene Rest konnte nicht aus unvergorener Dextrose bestehen, da diese nach HANSEN von allen unters. Alkoholgärungspilzen vergoren wird. Auch das sonstige chemische Verhalten lehrte, dafs nur Dextrine

vorlagen. An einer Reihe mit Kartoffelzucker vergorener Weine machte Vf. die Erfahrung, daſs mit Preſshefe die Dextrine bei einigen völlig vergoren wurden. Es ist somit ersichtlich, daſs bei der Prüfung auf Dextrine die Anwendung von Preſshefe nicht ratsam ist, u. unter jeder Bedingung ein Parallelversuch mit Bierhefe gemacht werden muſs. In zweifelhaften Fällen ist auch das Reduktionsvermögen vor u. nach der Dextrinverzuckerung festzustellen. (ZAng. 1890. 421—23. Erlangen. Kgl. Unters.-Laboratorium.) HEFELMANN.

Georges Jacquemin, *Darstellung gewisser Äther durch Gärung.* Mit einer Fl., in welcher die Milchsäuregärung im Gange war, u. welche neben dem Milchsäureferment, Saccharomyzeszellen u. Buttersäureferment enthielt, wurden sterilisierte Gerstenextrakte infiziert, welche etwas kohlensauren Kalk enthielten. Die eine Portion, die in Berührung mit Luft blieb, zeigte nur Milchsäuregärung, die andere Portion, deren weitere Gärung bei Luftabschluſs erfolgte, enthielt dann Buttersäureäther, Äthylalkohol, höhere Alkohole neben buttersaurem Kalk u. Spuren von milchsaurem Kalk. Da das Milchsäureferment aërob, das Buttersäureferment anaërob ist, so ist unter diesen Umständen das erstere vernichtet worden, u. da gleichzeitig durch den Einfluſs des Saccharomyces A. entstanden ist, so haben sich Buttersäure u. A. zu Äthylbutyrat vereinigt. Bei einer anderen Gärung durch Milchsäureferment u. Saccharomyces an der Luft entstand Milchsäureäther. (Cr. **111.** 56. [7/7.*].) SACHSSE.

R. Krüger, *Beitrag zum Vorkommen pyogener Kokken in Milch.* Vf. unters. die Milch von einer an Euterentzündung erkrankten Kuh. Die Milch hatte ein schmutziggelbes Aussehen, u. fanden sich in ihr gröſsere u. kleinere Flocken ausgeschiedener Eiweiſskörper von gelblicher Färbung u. eigentümlich gummiartiger, dehnbarer Beschaffenheit. Die Rk. war sauer, der Geruch ranzig. Die Milch gab Biuretreaktion u. enthielt Milchsäure u. Buttersäure; mikrochemisch lieſsen sich auch Leucin u. Tyrosin feststellen. Tuberkelbacillen waren in der Milch nicht zu beobachten, dagegen zeigten mit Carbolfuchsin gefärbte Objekte einen kreisrunden, in traubenförmigen Häufchen zusammengelagerten Kokkus, welcher sich bei näherer Unters. als der Staphylok. pyogenes aureus erwies. Dieses Vorkommen pyogener Kokken in Milch ist von hygienischer Seite beachtenswert. (CBk. **7.** 590—93. Königsberg. Milchw. Chem. Labor.) PROSKAUER.

Otto Roth, *Über pathogene Mikroorganismen in den Hadern.* Vf. hat unter den zahlreichen Bakterien, welche sich in Hadern vorfanden, zwei rein gezüchtet, welche pathogen waren u. mit den bis jetzt als Erreger der sog. „Hadernkrankheit" bezeichneten Bakterien nicht identisch sind. (ZH. **8.** 287—308. Zürich. Hyg. Inst.) PROSK.

V. Babes und **E. Puscariu,** *Untersuchungen über die Diphtherie der Tauben.* Die zu verschiedenen Zeiten in Bukarest herrschende Taubendiphtherie geht mit dem Auftreten sowohl des von LÖFFLER in einem Falle von Taubendiphtherie gefundenen Bac., als auch der von L. PFEIFFER neuerdings beschriebenen Flagellaten einher. Der LÖFFLER'sche Bac. kann wohl als der wahre Erreger dieser Epidemie angesehen werden, denn in sechs verschiedenen Fällen, welche aus drei Epidemieherden stammten, wurden Reinkulturen des Bac. erhalten, deren Überimpfung die typische Taubendiphtherie erzeugte; den Flagellaten kann diese Wirkung nicht zugeschrieben werden. Virulente Kulturen des Bac. in Bouillon ohne Pepton bilden nach mehreren Wochen eine durch A. präzipitierbare, blaſs-rötlichbraune, flockige, in W. l., keine Biuretreaktion gebende und ferner eine weiſsliche, in W. kaum l., albuminöse Substanz, welche beiden Stoffe nach Injektion unter die Haut von Tauben eine mäſsige entzündliche Reaktion, nach mehreren Tagen aber ausgebreitete Hämorrhagien u. den Tod verursachten. (ZH. **8.** 376—407. Bukarest.) PROSKAUER.

S. Kitasato u. **Th. Weyl,** *Zur Kenntnis der Anaeroben.* II. *Der Bacillus Tetani*

(90. I. 684). Zur Feststellung der Stoffwechselprodd., bezw. des die Symptome des Wundstarrkrampfes erzeugenden Tetanins (BRIEGER. 87. 726) wurde eine Peptonbouillon, aus welcher der O durch Wasserstoff verdrängt war, mit einer Tetanusreinkultur geimpft u. im Brütschrank bei 36—37° 8 Tage lang gehalten. Der Kolbeninhalt wurde — zur Abtötung der Sporen — mit so viel HCl versetzt, daſs eine Lsg. von ca. 0,25% HCl entstand, und darauf mehrere Stunden bei 60° digeriert. Die schwach alk. gemachten Lsgg. wurden in einem extemporierten Vakuum destilliert, der Rückstand mit A. von 96% gefällt und filtriert. Hierauf wurde nach BRIEGER (mit alkoh. $HgCl_2$-Lsg.) weiter behandelt und das gewonnene Tetanin zu Tierverss. verwendet. Das Chlorhydrat dieses Toxins ruft bei Mäusen erst in verhältnismäſsig groſser Dosis Krampferscheinungen und daneben Speichelfluſs hervor. Beim Meerschweinchen war die groſse Dosis von 0,5 g nur von geringer Wirkung, das Tier blieb am Leben. Das Destillat zeigte alk. Rk. und einen merkaptanartigen Geruch. Es wurde darin Salmiak, Tetanotoxin, dessen Nachweis bereits in acht Tagen alten Kulturen gelang, H_2S, Indol u. Phenol, von Fettsäuren die Buttersäure aufgefunden. Die Bild. des Phenols durch den Tetanusbacillus ist der erste Fall, in welchem der Nachweis dieser Verb. in einer Reinkultur eines Mikroben gelang. Rauschbrand und Malignes Ödem bilden nach achttägigem Wachstume in Bouillon unter Verhältnissen, unter denen der Tetanusbacillus Phenol bildet, kein Phenol; jedenfalls stammt letzteres aus dem Pepton. Im Laufe ihrer Arbeiten über das Tetanin hatten Vff. vielfach Gelegenheit, Beobachtungen über die giftigen Wirkungen flüssiger Tetanuskulturen zu sammeln, welche die von KOCH ausgesprochene Annahme bestärken, daſs der Tetanusbacillus eine Substanz von viel gröſserer Giftigkeit erzeugen müsse, als sie dem Tetanin zukomme. (ZH. 8. 404—11. Berlin. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Behring und **F. Nissen**, *Über bakterienfeindliche Eigenschaften verschiedener Blutserumarten.* Ein Beitrag *zur Immunitätsfrage.* Vff. folgern aus ihren umfangreichen Unterss., daſs zwischen der Immunität eines Tieres gegen eine Bakterienkrankheit u. zwischen der bakterienfeindlichen Wirkung seines Serums sich gesetzmäſsige Beziehungen nachweisen lassen. Kein einziges Tier, das gegen Milzbrand sehr leicht empfänglich ist, lieferte ein Blutserum, welches Milzbrand vernichtende Wirkung in solchem Grade besessen hätte, wie das von den gegen Milzbrand sehr widerstandsfähigen Ratten. Kein normales Meerschweinchen fanden Vff., dessen Serum die Kommabacillen der Vibrionensepticämie abzutöten vermochte, während das Serum aller immunisierten dies in vollständigster Weise leistete. Das Serum normaler Meerschweinchen tötet zwar die Kommabacillen der Cholera, welche im Blute der lebenden Tiere nicht angetroffen werden, ab, aber nicht die Kommabacillen der Vibrionensepticämie METSCHNIKOFF. Bei den gegen Vibrionensepticämie immunisierten Meerschweinchen gelangen durch den Akt der Immunisierung Stoffe ins Blut, bezw. werden darin gebildet, welche den Vibrio Metschnikovi abzutöten vermögen; die Wirkung dieser bisher noch unbekannten Stoffe läſst sich auch in dem aus dem Blute gewonnenen Serum nachweisen. Es ist aber sicher, daſs diejenigen Substanzen, welche den gegen Vibrionensepticämie immunisierten Meerschweinchen Immunität gegen den Vibrio Metschnikovi verschaffen, gänzlich verschieden sein müssen von denjenigen, die im Rattenserum Milzbrandbacillen abtöten, u. auf die Vff. geneigt sind, die natürliche Widerstandsfähigkeit gegen die Milzbrandinfektion zurückzuführen. (ZH. 8. 412—32. Juni [1/3.] Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Max Beck, *Bakteriologische Untersuchungen über die Ätiologie der menschlichen Diphtherie.* Vf. hat eine groſse Anzahl von Diphtheriefällen auf die in den Membranen u. in den inneren Organen befindlichen Bakterien unters. Zugleich wurden Verss. an Tieren mit den gefundenen Bakterien angestellt. In zwei Fällen von ganz frischer Diphtherie konnte genau konstatiert werden, daſs zunächst der Belag nur aus

LÖFFLER'schen Bacillen bestand, während erst am dritten Tage u. den folgenden Tagen massenhafte Streptokokken denselben durchsetzten. Neben diesen beiden Bakterienarten wurde auch der Pseudodiphtheriebacillus LÖFFLER's beobachtet. Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs die LÖFFLER'schen Bacillen in sehr naher Beziehung zur menschlichen Diphtherie stehen u. sehr wahrscheinlich die Ursache derselben bilden. (ZH. **8**. 434—64. Tübingen. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Hans Blücher, *Eine Methode zur Plattenkultur anaerober Bakterien.* Die Platten werden in einer Schale aufbewahrt, welche sich unter einer mit verd. Glycerinlsg. von der Luft abgeschlossenen Glasglocke befindet. Aus der Glocke kann man die Luft durch Wasserstoff verdrängen. (ZH. **8**. 498—506. Gieſsen. Hyg. Inst.) PROSK.

Michael Nikiforoff, *Über einen dem Pneumoniekokkus sehr ähnlichen Mikroorganismus.* Vf. beschreibt einen in der pneumonisch veränderten Lunge eines der Influenza erlegenen Menschen gefundenen Mikrokokkus, der im mikr. Aussehen dem Pneumoniekokkus sehr ähnelt, ebenfalls nur bei Brüttemperatur wächst, sich aber hinsichtlich der Erhaltung seiner Virulenz und Lebensfähigkeit weniger empfindlich, als dieser, erwies. (ZH. **8**. 530—40. Gieſsen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

A. P. Korkunoff, *Zur Frage von der intestinalen Infektion.* Vf. hat die Möglichkeit experimenteller Infektion mit pathogenen Mikroorganismen durch die gesunde Darmschleimhaut von neuem unters. Nur die Fütterung mit Hühnercholera ergab (bei Kaninchen) positive Resultate, dagegen blieb die Fütterung mit dem Bac. Neapolitan. Emmerich immer negativ. Aus den Verss. mit sporenfreien sowohl, als sporenhaltigen Bacillen lassen sich allgemeine Schlüsse nicht ziehen, da die Resultate dieser Verss. wahrscheinlich von anderen wichtigen Nebenbedingungen abhängig sind. Diejenigen Mikroorganismen, welche keine primären Erkrankungen des Darmepithels hervorrufen, können die Darmwand nicht durchdringen; andere Bakterienarten können wohl ins Blut hineingelangen, nachdem sie das Darmepithel auf irgend eine Art ernstlich beschädigt haben. (AH. **10**. 485—99. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

F. Löffler, *Weitere Untersuchungen über die Beizung u. Färbung der Geiſseln bei den Bakterien* (vgl. **90**. I. 140). Vf. hat seine Methode der Geiſselfärbung von Bakterien verbessert. Er empfiehlt, zu 10 ccm Tanninlsg. (20 + 80 W.) 5 ccm kaltgesättigte Ferrosulfatlösung u. 1 ccm wss. oder alkoh. Fuchsin-, Methylviolett- oder Wollschwarzlsg. hinzu zu setzen. Besonders empfehlenswert ist die Fuchsintinte. Zur Färbung der Cholerabakterien bedürfen diese 16 ccm Farblösung eines Zusatzes von $^1/_2$—1 Tropfen, für Spirillum rubrum 9 Tropfen einer auf 1% ($^1/_4$ Norm-Lsg.) Natronlauge eingestellten Schwefelsäure, für die Typhusgeiſseln ist ein Zusatz von 1 ccm einer 1%igen Natronlsg. notwendig, der Bac. subtilis erheischt 28—30 Tropfen, der Bac. des malignen Ödems 36—87 Tropfen dieser Lsg. Es scheint, als ob eine gewisse Beziehung besteht zwischen der Fähigkeit der Bakterien in neutralen Nährböden Säure, bezw. Alkali zu erzeugen u. den zur Beizung ihrer Geiſseln notwendigen Zusätzen. Es giebt Bakterien, welche nur mit einer Geiſsel ausgestattet sind, z. B. die FINKLER-PRIOR'schen Bakterien, Cholerabakterien, die Spirillen haben Büschel von Geiſseln an ihren Enden, z. B. Spirill. undula, rubrum, concentric. Mehr wie eine Geiſsel haben der Bacillus der blauen Milch, die Kartoffel-, Typhus-, Ödem-, Rauschbrandbacillen, ebenso der Mikrokokk. agilis. Bei einer Anzahl dieser mit Geiſseln versehenen Organismen gehen die Geiſseln, wie bei den Spirillen, von den Polen aus, bei einer groſsen Anzahl jedoch auch von den verschiedensten Stellen des Bacillenkörpers. Sehr typische Bilder liefern die Typhusbacillen, wenn man junge (5—8 Stdn. alte) auf Blutserum gewachsene Kulturen verwendet. (CBk. **7**. 625—39. Greifswald. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

M. Kirchner, *Untersuchungen über die Einwirkung des Chloroforms auf die*

Bakterien. Das Chlf. entfaltet eine nicht unbeträchtliche Wirksamkeit gegenüber einer grofsen Anzahl von Bakterien, vermag dagegen den Sporen der Mehrzahl derselben nichts anzuhaben. Unter den pathogenen Bakterien werden der Milzbrand-, Cholera- u. Typhusbacillus, sowie der Staphylokokk. aureus durch Chlf. sehr schnell, die Milzbrand- u. Tetanussporen dagegen auch nach längerer Einw. nicht vernichtet. Das Chlf. wirkt auf die Sporen nicht einmal entwickelungshemmend. Bei geeigneter Temperatur wachsen diese trotz der Ggw. des Chlf. zu Bakterien aus u. fallen dann der Einw. des Chlf. anheim. Es wird daher bei längeren Zeiträumen der Bakteriengehalt auch sporenhaltiger Substanz durch das Chlf. vermindert. Dasselbe ist daher kein Desinfektionsmittel im engeren Sinne des Wortes, wohl aber ein sehr wertvolles Antisepticum u. sehr geeignet zur Konservierung eiweifsreicher Substanzen, da es die Gärung u. Fäulnis hintanhält (vgl. auch SALKOWSKY. **88.** 718; **89.** I. 613). In Wirksamkeit tritt das Chlf. nicht in ungel. Zustande, sondern in gesättigten Lsgg. u. bei sorgfältiger Hinderung der Verdunstung.

Vor allem empfiehlt sich die Sterilisierung des Blutserums durch Zusatz eines Überschusses von Chlf., da es sich leicht aus demselben wieder entfernen läfst, die Zusammensetzung desselben nicht wesentlich ändert u. seine Verwendbarkeit als Nährboden für Bakterien nicht beeinträchtigt. Weil es auch die GLOBIG'schen Bakterien (**88.** 223) vernichtet, verdient es der fraktionierten Sterilisierung vorgezogen zu werden. Um ganz sicher zu gehen, könnte man das mit Chlf. konservierte Blutserum vor dem Erstarrenlassen noch einige Tage lang für einige Stunden täglich der Temperatur von 56° C. aussetzen. Die schnelle u. energische Wirkung des Chlf. auf Typhus- u. Cholerakeime läfst sich zur Desinfektion von Ausleerungen, der Hände, Tische etc. mit Chlf.-W. verwenden. Auch die Milch u. das Trinkw. aus verdächtigen Brunnen würden durch einen Chlf.-Zusatz ($^1/_2$ %) jedenfalls von diesen Keimen befreit werden können. Vor dem Gebrauche wird das Chlf. aus den Fll. herausgetrieben. Auch für die Therapie dürfte das Chlf. in manchen Fällen empfehlenswert sein. (ZH. **8.** 465—88. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

R. Chodat, *Umwandlung der Chlorophyllkörner.* Vf. beschreibt die Umwandlung der Körner in stärkeführende Stärkebildner. Die Beobachtungen wurden an den Pseudoknollen von Calanthe Sieboldtii (Orchideen) gemacht. (Soc. phys. et d'hist. nat. de Genève. [17/4.*]; AGen. [3.] **23.** 559—62.) SACHSSE.

C. Hartwich, *Über den Orlean.* Der Orlean wird von der Pflanze Bixa Orellana L. (Bixaceae), einem bis 10 m hohen, buschigen Strauch mit breiten herzförmigen, zugespitzten Blättern u. rosafarbenen oder weifsen, den Äpfelblüten nicht unähnlichen Blüten geliefert. Die Heimat der Pflanze ist das nördliche u. mittlere Brasilien, ungefähr vom Äquator bis zum 25° s. B. u. wird ferner in Panama, Cayenne, auf den Antillen (Guadeloupe u. Portorico), auf Ceylon, am Congo, auf Borneo kultiviert. Namen der Pflanze sind: *Bixa,* von den Indianern um den karibischen Meerbusen so benannt; *Orellana,* nach ORELLANO, einem Gefährten PIZARRO's; *Achiote* in Baranquilla; *Urucuara* in Brasilien; Açafras, Safran, in Brasilien. Der Farbstoff hat die Namen: Orlean, Urucu, Uruen, Rocon (französisch), Arnotta u. Annatto (spanisch?) u. wird aus den Früchten gewonnen. Die Frucht ist eine etwas zusammengedrückte, breitrundliche, kastaniengrofse, dicht mit ziemlich weichen Stacheln besetzte Kapsel. Weder in der Fruchtwand, noch in den Drüsen ist Orlean vorhanden, u. findet sich dieser Farbstoff in der lebhaft dunkelroten bis dunkelgelbroten Samenschale. Letztere besteht aus sieben Schichten, von welchen von aufsen nach innen gerechnet die erste und dritte im Orlean leicht aufzufinden sind: *Erste Schicht*: Dünnwandige grofse Zellen

mit rotem, körnigem Inhalt (Orlean), der sich in konz. Schwefelsäure blau l. Da eine am Samen befindliche Furche von Orlean fast ganz ausgefüllt ist, so muſs man zur vollständigen Gewinnung des Farbstoffes die Samen vor dem Behandeln mit W. zerkleinern. Die Zellen dieser Schicht trennen sich leicht von der Samenschale und nehmen in der Fl. meist eine kugelige Form an. — *Dritte Schicht*: Pallisadenzellen mit spärlichem, gelb gefärbtem Inhalt. — Dieser Abhandlung ist vom Vf. eine Figurentafel beigegeben, welche den Samen u. die einzelnen Teile derselben, die Samenschale nebst Schichten, den Embryo mit den beiden groſsen Kotyledonen, das starke Endosperm näher erläutern. (Ar. **228**. 415—18. 14/7. [11/5.].) WACHTER.

E. Pieszczek, *Chemische Untersuchung der Rinde von Nerium Oleander L.* Die Pflanzenfamilie der Apocyneen, zu welcher auch der als Ziergewächs kultivierte Oleander gehört, liefert pharmakologisch sehr wichtige Arzneistoffe. Die giftigen Eigenschaften des Oleanders werden schon von PLINIUS u. DIOSKORIDES erwähnt u. sind in den Mittelmeerländern allgemein bekannt. Die bis jetzt von LUKOMSKI, BETELLI (B. **75**. 1197), FINACCHI (B. **81**. 2602), SCHMIEDEBERG (APth. **33**. 149) ausgeführten Unterss. der Oleanderblätter ergaben einen Gehalt derselben an 1. *Oleandrin* (nach LUKOMSKI ein sehr bitterer basischer Stoff, nach SCHMIEDEBERG ein Glykosid), 2. *Pseudocurarin*, 3. *Neriin* (ein Glykosid, vielleicht identisch mit Digitaleïn), 4. *Neriantin*, ein Glykosid. — Zur Unters. der Oleanderrinde, wurde letztere (von Sizilien stammend) getrocknet, gepulvert u. zunächst zur Entfernung des reichlichen Fettgehaltes mit PAe. ausgezogen. Die nach dem Abdestillieren gewonnene Fettmasse bestand aus einem *flüssigen Fette* (wird bald ranzig) u. einem *wachsartigen, krystallinischen Körper*, über welche Vf. später berichten wird. Die entfettete Rinde wurde nun mit 97%ig. A. ausgezogen, der A. gröſstenteils abdestilliert u. folgende Körper erhalten: 1. *Rosaginin* (der Name wird vom Vf. von Cort. Rosaginis seu Nerii Oleand. abgeleitet), ein Glykosid, ähnelt in mancher Beziehung dem reinen Digitalin SCHMIEDEBERG's, schm. bei 171° (unkorr.), bildet eine fast farblose, aus Warzen bestehende Gallerte, ist sehr giftig u. hat die Zus. 62,324% C; 8,066% H; 29,610% O. — Versuch an einem Kaninchen: 4 cg subkutan. Nach 6 Min. Unfähigkeit des Tieres, sich aufrecht zu erhalten; die Beine bleiben in abnormen Stellungen. Nach 20 Minuten tonisch-klonischer Krampf. Nach $^3/_4$ Stunde Tod. Die Wirkungsweise des Giftes ist *strychninartig*. Ein Tropfen der alkoh. Lsg. bringt lokale Empfindungslosigkeit auf der Zunge hervor (cocaïnartige Wirkung); 2. *Neriin*, fällbar durch Gallusgerbsäure, Bleiessig u. Ammoniak, Glykosid, citronengelb, amorph; Zus. 54,252% C; 7,570% H; 38,178% O; durch Bromdampf wird die Lsg. in konz. Schwefelsäure prachtvoll *purpurviolett* (ähnlich den Blüten von Digitalis purpur.), dann rein *violett*. — *Weitere* Stoffe der Oleanderrinde: 1. ein *ätherisches* Öl von unangenehmem Geruch, durch Wasserdämpfe abtreibbar; 2. ein krystallisierbarer Körper, dessen wss. Lsg. besonders auf Zusatz von Alkali schön himmelblau fluoresziert; findet sich besonders in älteren Rinden. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Ar. **228**. 352—61. 14/7. [30/5.] Königsberg. pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Schulze, *Bilden sich Cholesterine in Keimpflanzen, welche bei Lichtabschluſs sich entwickeln?* Nach früheren Unterss., die Vf. gemeinsam mit BARBIERI angestellt hatte, hatte sich mit Bestimmtheit ergeben, daſs die Cholesterine nicht zu denjenigen Stoffen gehören, welche während der im Dunklen stattfindenden Keimung verbraucht werden. In neuerer Zeit hat nun BURCHARD (**90**. I. 25) die Zulässigkeit der Ergebnisse des Vf.s bezweifelt u. den vom Vf. an Lupinenkeimlingen erhaltenen Resultaten andere gegenüber gestellt, welche er an Linsen- u. Graskeimlingen nach einem kolorimetrischen Verfahren erhalten hat. Vf. möchte indes gegen ein solches Verfahren Einspruch erheben, da doch auf keinen Fall von dem Verhalten der von BURCHARD benutzten Samen auf das Verhalten der Lupinen geschlossen werden kann, und da

ferner die von BURCHARD benutzte kolorimetrische Methode nur zweifelhafte Resultate gegen kann. Neuere Verss., welche Vf. mitteilt, liefern eine vollständige Bestätigung seiner früheren Resultate. Nicht nur fand Vf. in etiolierten Lupinenkeimlingen einen weit höheren Prozentgehalt an Cholesterin vor als in ungekeimten Samen, sondern es war auch die in einem bestimmten Gewicht der letzteren enthaltene absolute Cholesterinmenge beträchtlich geringer, als diejenige, welche in der daraus erzogenen Keimpflanzenquantität gefunden wurde. Hält man diesen Befund mit der vom Vf. u. BARBIERI gemachten Beobachtung zusammen, daſs in den Axenorganen der etiolierten Lupinenkeimlinge ein Glied der Cholesteringruppe sich vorfindet, welches allem Anscheine nach in den ungekeimten Samen nicht vorhanden ist, so wird man es trotz der Mängel der zur Anwendung gekommenen Methoden doch für fast zweifellos erklären müssen, daſs während der bei Lichtabschluſs erfolgenden Keimung der Lupinensamen eine Zunahme des Cholesterins erfolgt.

Die über das Verhalten des Cholesterins in Lupinenkeimlingen gemachten Beobachtungen zwingen selbstverständlich nicht zu der Schlufsfolgerung, daſs die genannte Substanz bei den stattfindenden Neubildungen von Stoffen gar keine Verwendung finde, da es denkbar ist, daſs einerseits Verbrauch, andererseits Bildung stattfindet, daſs aber letztere stärker ist als der Verbrauch. Damit wäre auch denkbar, daſs in anderen Samen der Cholesteringehalt sich verminderte, wenn hier zwischen Verbrauch und Bildung des Cholesterins das umgekehrte Verhältnis stattfinde. Auffallen muſs jedoch eine von BURCHARD gemachte Beobachtung, wonach in dem Extrakte von Keimpflanzen einer nicht näher bezeichneten Grasart gar kein Cholesterin enthalten sein müſste. Vf. hat sich danach veranlaſst gesehen, Keimlinge von Lolium perenne und Triticum vulgare auf Cholesterin zu untersuchen, wobei sich überall ein Cholesteringehalt nachweisen lieſs. Worauf das völlig abweichende Resultat, zu welchem BURCHARD an Graskeimlingen gelangte, beruhen mag, läſst sich nicht beurteilen. Die an den keimenden Samen von Lolium perenne und Triticum vulgare vom Vf. erhaltenen Resultate stimmen vollständig mit denjenigen überein, welche Vf. sowohl neuerdings als früher in Verb. mit BARBIERI an den keimenden Samen von Lupinus luteus erhalten hat. (Z. **14**. 491—521. 26/7. [26/4.] Zürich. Labor. d. Polyt.)

SACHSSE.

W. v. Schröder, *Harnstoffbildung der Haifische.* Im Jahre 1858 teilten STAEDELER u. FRERICHS mit, daſs es ihnen gelungen sei, aus allen Organen einiger Rochen u. Haifische verhältnismäſsig groſse Mengen von Harnstoff darzustellen. Da alle bisher untersuchten Muskeln der verschiedensten Tierspezies den Harnstoff fast gänzlich vermissen lieſsen, so war dem gegenüber besonders der Harnstoffreichtum der Muskeln der Knorpelfische ein völlig rätselhaftes Faktum. Als Vf. im Jahre 1882 die Entdeckung der harnstoffbildenden Funktion der Leber gelang, muſsten die Angaben STAEDELER's ein ganz neues Interesse gewinnen, u. Vf. faſste daher den Plan, die Harnstoffbildung der Selachier zu studieren. Die Verss. wurden, mit Ausnahme der Harnstoffbestimmungen, die in Straſsburg ausgeführt wurden, an der zoologischen Station in Neapel angestellt, und zwar an Scyllium canicula, dem Hundshai, und Sc. catulus, dem Katzenhai. Die erste Bedingung, damit die Harnstoffwerte, welche die einzelnen Organe der Haifische ergeben, korrekt sind, ist die, daſs die Tiere in ähnlicher Weise verblutet werden, wie solches mit Hunden etc. geschieht, wenn analytische Werte der blutfreien Organe gewonnen werden sollen. Zu den Bestimmungen hat Vf. Blut, Leber u. Muskel benutzt, die betreffenden Organe wurden extrahiert u. die Extrakte in transportfähigem Zustande nach Straſsburg übergeführt, wo, wie bemerkt, die Harnstoffbestimmungen ausgeführt wurden. Von den untersuchten Organen ist das Blut am reichsten an Harnstoff. Man darf sagen, daſs das Blut des Haifisches, welches 2,6% Harnstoff enthält, das harnstoffreichste Gewebe ist von allen, welche bisher daraufhin untersucht worden sind. Dasselbe stellt eine Fl. dar,

welche ebenso harnstoffreich ist, wie der menschliche Harn. Sehr bemerkenswert ist die fast völlige Gleichheit im Harnstoffgehalte des Blutes der vier untersuchten Haifische. Dieselben hatten sämtlich einen mehr oder weniger gefüllten Magen u. Darm. Es stellt demnach 2,6% den Harnstoffgehalt des Blutes von Scyllium catulus im Zustande der Verdauung dar. Der Harnstoffgehalt des Blutes eines in Verdauung begriffenen Hundes beträgt etwa 0,05%. Es übertrifft somit der Harnstoffgehalt des Haifischblutes den des Hundeblutes um ca. das 50 fache. Mit grofser Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dafs der Harnstoff nur im Plasma sich findet, die Körperchen dagegen nichts von ihm enthalten. Unter dieser Voraussetzung würde nach einer ungefähren Bestimmung des Vfs. über den Reichtum des Catulusblutes an Körperchen der Harnstoffgehalt des Plasmas ca. 3,1% betragen.

Der Muskel von Scyllium catulus enthält im Mittel 1,95% Harnstoff, während der Muskel des Hundes nur Spuren davon enthält. In Bezug auf den Harnstoffgehalt folgt dann die Leber. Es ist hierbei bemerkenswert, dafs die Abweichung der einzelnen Werte voneinander beim Blute u. Muskel verhältnismäfsig gering ist, im Vergleiche zu denen der Leber. Diese Thatsache erklärt sich wohl dadurch, dafs die Leber der einzelnen Tiere einen sehr verschiedenen Fettgehalt hatte, während Blut u. Muskel in ihrer Zus. konstanter sind. Aus diesem Grunde ist es zweckmäfsiger, den Harnstoff nur auf das im Organe enthaltene W. prozentisch zu beziehen. Nur auf das im Organe enthaltene W. bezogen erhält man für:

das Blut 2,95%, den Muskel 2,41%, die Leber 2,67% Harnstoff.

Es galt nun, die Frage zu entscheiden, ob beim Catulus nach Exstirpation der Leber der Harnstoffgehalt sich ändert. Die Lebensdauer desselben nach dieser Operation beträgt bis 70 Stunden. Während dieser Zeit verhält sich das Tier meist ruhig im Bassin u. schwimmt, wenn es berührt wird, in normaler Weise. Der Harnstoffgehalt des Muskels nach Exstirpation der Leber war 1,86%, wonach sich mit dem Prozentgehalte des normalen Hais nur ein sehr geringfügiger Unterschied herausstellt. Gerade in dem Falle, in welchem der Hai nach der Entleberung am längsten gelebt hatte und durch Verblutung getötet war, betrug der Harnstoffgehalt des Muskels 1,94%, genau die normale Zahl. Die Exstirpation der Leber hat also auf den Harnstoffgehalt des Muskels bei Scillium catulus keinen Einfluſs. Der Harnstoffreichtum des Blutes vom Haifisch läfst darauf schliefsen, dafs die Niere desselben den Harnstoff nur schwer ausscheidet, d. h. erst wenn das Blut eine verhältnismäfsig sehr grofse Menge enthält. Es ist die Ausscheidung des Harnstoffes durch die Nieren beim Selachier sozusagen behindert, u. gleicht er in dieser Beziehung bis zu einem gewissen Grade einem Säugetiere im Zustande der Urämie. Wenn bei einem Hunde durch Verschluſs der Nierengefäfse, der Ureteren oder Nephrotomie die Ausscheidung des Harnstoffes aus dem Körper verhindert wird, so findet eine allmähliche Harnstoffzunahme im Körper statt, welche sich auf alle Organe bezieht. (Z. **14**, 576—97. 26/7. [18/6.] Strafsburg. Pharmakol. Inst.) SACHSSE.

M. Popoff, *Verdauung von Rind- und Fischfleisch bei verschiedener Art der Zubereitung.* Sowohl Rind- als Fischfleisch ist im rohen Zustande besser verdaulich als im gekochten. Das Kochen vermindert die Verdaulichkeit, u. sein Einfluſs ist am Rindfleische deutlicher zu bemerken als am Fischfleische. Die Dauer des Kochens hat ferner, besonders für Rindfleisch, ungünstige Bedeutung, je länger es dauert, um so schlechter ist die Verdauung. Bei gleicher Zubereitung (Räuchern ausgenommen) wird Rindfleisch allgemein besser verdaut als Fischfleisch. Das Räuchern der Fische ist von günstigem Einflusse auf ihre Peptonisierung. Dagegen wird geräuchertes Rindfleisch schwerer peptonisiert als in einem anderen Zustande, vielleicht weil durch das dem Räuchern vorausgehende starke Salzen die Verdauung beeinträchtigt wird. Erwähnenswert ist, dafs Fett im Fische keine Ursache bildet, welche die Verdau-

lichkeit *in vitro* behindert. Die auflockernde Wirk. desselben scheint sogar zu bedingen, daſs fettreiche Fische eher leichter verdaut werden als fettarme.

Obwohl die einzelnen Verss. nicht unter ganz identischen Bedingungen angestellt wurden, berechnet Vf. doch Mittelzahlen, welche die relative Verdaulichkeit der verschiedenen Fleischproben angiebt:

Rindfleisch				Aal			Scholle		
roh	gekocht	geräuchert	geräuch. u. gekocht	roh	gekocht	geräuchert	roh	gekocht	geräuchert
100	83,4	71,0	60,6	71,1	68,9	91,3	66,8	60,6	106,1

(Z. **14**. 524—32. 26/7. [2/5.*] Berlin. Lab. Hebter.) Sachsse.

J. Blake, *Physiologische Wirkung der Thalliumsalze.* Vf. hat seine früheren Unterss. über den Zusammenhang zwischen Wertigkeit der Elemente und ihren biologischen Wirkungen fortgesetzt u. auf die Thalliumoxydul-, bez. oxydsalze ausgedehnt. Die Wirkung der letzteren ist, entsprechend den früheren Angaben des Vfs, eine viel ausgedehntere als die der ersteren. (Cr. **111**. 57—59. [7/7.*].) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Beckenkamp, *Zur Symmetrie der Krystalle. 1. Mitteilung. Mit einer Tafel.* 1. *Ältere Beobachtungen und Folgerungen aus denselben.* Von der früher (vgl. C. **88**. 677) besprochenen Erscheinung des Auftretens einer Hemiëdrie oder Hemimorphie an sonst holoedrischen Substanzen, wie Strontianit, ausgehend, stellt der Vf. eine Reihe theoretischer Betrachtungen an, welche ihn zunächst hinsichtlich der geometrischen Behandlung solcher morphologischer Ausnahmefälle zu dem Verlangen führt, in allen diesen Fällen eine so niedrige Symmetrie vorauszusetzen, daſs sich alle die an einem Minerale beobachteten scheinbaren Anomalien in der Flächenentwickelung derselben gesetzmäſsig unterordnen lassen. Weiter führt eine kritische Behandlung der bisherigen Unterss. über die thermoelektrischen Eigenschaften der Mineralien zu dem Satze, daſs bei dem Aufbau der Krystalle elektrische Spannungen von wesentlichem Einflusse sind, daſs diese nur durch dauernde Verschiedenheit der Berührungsstellen je zweier Moleküle erklärbar sind, und endlich, daſs bei Annahme dieser Sätze als weitere Konsequenz folgt, daſs holoedrische und holomorphe Krystalle nur durch Zwillingsbildung zu stande kommen können.

2. *Gips von Zimmersheim im Oberelsaſs.* Die Fasern der 5—6 cm mächtigen Bänke von Fasergips, der mit Thon u. Gipsknollen wechselt, sind so orientiert, daſs die Längsrichtung mit der c-Axe zusammenfällt. Innerhalb der Fasern liegen bis 10 mm groſse Gipskrystalle, welche parallel zu den umgebenden Fasern eine Streifung besitzen. Daſs diese Streifung bei der Bildung der Krystalle, nicht etwa später durch Druck entstanden sind, wird aus den geringen Abweichungen der Winkel der Krystalle von den berechneten geschlossen, ebenso aber auch aus dem Umstande, daſs eine gemeinschaftliche Orientierung der gröſseren Gipskrystalle nicht stattfindet, die weitere Folgerung gezogen, daſs auf die Krystalle auſser den äuſseren Bedingungen (denen die Erzeugung der am Krystalle verschieden orientierten Streifungen parallel den Fasern entspricht) auch unabhängig davon innere Molekularkräfte formbestimmend einwirkten. (ZKr. **15**. 321—35. 28/2. Freiburg.) Nies.

J. Hockauf, *Über die Müttrich'sche Formel.* Die von Müttrich für die Berechnung der Lage der Durchschnittspunkte der isochromaten Kurven mit der

optischen Axenebene aufgestellten Formel wird auf die Grenzen ihrer Gültigkeit durch Experimente am Rohrzucker geprüft. (ZKr. **18**. 70—72. 1/8. Wien.) NIES.

H. Le Chatelier, *Ausdehnung der Kieselsäure.* Die Umwandlung der Kieselsäure in ihre verschiedenen Formen muſs mit einer plötzlichen Änderung ihrer sämtlichen physikalischen Eigenschaften verbunden sein, u. Vf. hat sich daher die Aufgabe gestellt, die Änderung der Ausdehnung an dem *Tridymit*, den bei 1500° calcinierten *Calcedon*, u. den bei 1600° calcinierten *Quarz* zu bestimmen. Da in der Natur sich Tridymit in für solche Verss. passenden Stücken nicht findet, so benutzte Vf. Quarz, welcher von selbst in einem Stahlofen in Tridymit übergegangen war. Der bei der Temperatur dieser Öfen (1600°) erhitzte Quarz geht in einigen Stunden in amorphe SiO_2 über, u. die verlängerte Erhitzung bei Ggw. von reduzierenden Gasen führt dann eine neue Krystallisation in Form von Tridymit herbei. Die an einer Länge von 0,1 m ausgeführten Messungen der Ausdehnung gaben bei den genannten Temperaturen folgende Resultate in mm:

15°	95°	130°	170°	245°	480°	590°	700°	900°	1050°
0,0	0,16	0,22	0,42	0,62	0,95	1,02	1,09	1,07	1,05

Zwischen 130 u. 170° tritt nach diesen Zahlen ein plötzlicher Sprung ein, u. ferner bemerkt man bei ungefähr 750° ein Maximum der Ausdehnung, dessen Eintritt indes nicht mit einer Zustandsänderung verbunden ist.

Der zu den weiteren Verss. dienende Calcedon bildete, durch Glühen des natürlichen Calcedons in einem Porzellanofen erhalten, eine weiſse poröse M., ohne Zeichen von Krystallisation u. ohne Einw. auf polarisiertes Licht, mit einem D. von 2,16. Die folgenden Zahlen zeigen indes, daſs diese SiO_2 Varietät trotzdem nicht vollständig amorph war, es tritt eine plötzliche Änderung in der Ausdehnung zwischen 170 u. 245° hervor, die viel beträchtlicher ist als die analogen Änderungen bei Tridymit und Quarz:

15°	95°	170°	245°	360°	650°	1050°
0,0	0,06	0,20	1,23	1,29	1,40	1,53

Eine dritte Reihe mit Quarz gab folgende Resultate:

15°	270°	570°	600°	990°
0	0,20	0,35	0,41	0,45.

Die Ausdehnung wächst kontinuierlich mit der Temperatur, u. ihr Wert bei 1000° ist viel schwächer als bei allen anderen SiO_2-Varietäten. Die wichtige Rolle, welche diese Anomalien in der Fabrikation keramischer Produkte spielen, liegt auf der Hand. Die Substanzen enthalten 50—80% SiO_2, welche sich in irgend einer Form darin befinden kann. Nur in dem Porzellan, in welchem die SiO_2 durch teilweise Verglasung amorph geworden ist, ist die Ausdehnung hinreichend regelmäſsig, um eine genügende Übereinstimmung zwischen M. und Glasur zu erlauben, und damit Sprünge zu vermeiden. (Cr. **111**. 123—26. [15/7.*].) SACHSSE.

Auguste Terreil, *Analyse des Menilits von Villejuif.* Man findet zu Villejuif, in Kalkstein eingebettet, unregelmäſsige weiſse Massen, denen man den Namen Menilit in Anspielung an das Mineral von Menilmontant giebt, welches bekanntlich fast nur aus hydratischer SiO_2 besteht. Das Mineral von Villejuif hat indes eine ganz andere Zus. Es besteht aus zwei Schichten von ungleichem Aussehen aber ähnlicher Zus. Die zentrale Partie ist leicht graugelb, das Korn ist sehr fein u. erinnert an das Korn des lithographischen Steins, D. 2,469. Die äuſsere Partie ist weiſs, das Korn weniger fein, D. 2,422. Letztere ist bedeckt mit einem weiſsen Pulver, welches sich leicht entfernen läſst. Die Zus. dieser drei Schichten ist folgende, und zwar I. weiſses Pulver, II. äuſsere, III. innere Schicht:

	InK_2O l. SiO_2	InK_2O unl. SiO_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	Fe_2O_3	H_2O
I.	36,45	44,32	8,00	Spur	Spur	0,92	10,31
II.	9,18	10,40	75,48	1,82	Spur	1,04	2,07
III.	8,00	14,28	73,82	1,61	Spur	0,94	1,29

Der Menilit ist also nichts weiter als ein durch hydratische SiO_2 teilweise silisizierter Kalkstein. (Cr. **111**. 126—27. [15/7.*].) SACHSSE.

K. Öbbeke, *Arsenkies aus dem körnigen Kalke von Wunsiedel.* Die nach der a-Axe gestreckten Krystalle werden vorwiegend aus mehreren stark gestreiften Domen gebildet und sind nach einer von A. BÖTTIGER ausgeführten Analyse (A), mit den Werten der Formel FeAsS (B) verglichen, wie folgt, zusammengesetzt:

	As	S	Fe	Summe	D.
A.	46,91	18,64	34,31	99,86	6,123
B.	46,01	19,63	34,36	100	—

Ni, vielleicht auch Co in Spuren.

(ZKr. **17**. 384—85. 38/2. Erlangen. Min. Inst. d. Univ.) NIES.

E. S. Dana, *Über das Bariumsulfat von Perkins' Mill, Templeton, Prov. Quebec.* (ZKr. **17**. 393—96. 28/2. New-Haven. — C. **90**. I. 278.) NIES.

W. Müller, *Ein neuer Orthoklaszwilling aus dem Fichtelgebirge.* Je zwei Individuen vom rechtwinkelig-säulenförmigen Typus sind so miteinander verwachsen, daſs ihre Basisflächen in eine Ebene fallen, u. ihre Klinopinakoide den Winkel 52° 11′ einschlieſsen. Das ergiebt eine Zwillingsebene, welche der übrigens nicht bekannten Hemipyramide $\bar{8}63$ annähernd entspricht. (ZKr. **17**. 484—85. 3/4. Charlottenburg.) NIES.

E. Weinschenk, *Beiträge zur Mineralsynthese.* 1. *Darstellung von Sulfiden durch Destillation von Oxyden mit Salmiak und Schwefel.* Aus Eisenoxyd wird *Eisenkies* erhalten im Gegensatze zu der Form der gebildeten Krystalle, welche als tetraedrische gedeutet worden war, und zur Löslichkeit der Substanz in Salzsäure. Die Analyse ergab nämlich 46,86% Fe (ber. 46,63%) u. 52,97% S (ber. 53,37%). Bei stärkerem Erhitzen bildet sich *Magneteisen*, teils 0, teils $0.\infty0\infty$, und an Rissen des Tiegels *Eisenoxyd*. Mit *Nickel, Mangan* u. *Zink* wurden keine deutlichen Resultate erhalten; *Kobalt* lieferte O, *Kupfer* ebenfalls, wobei die Zus. analytisch kontrolliert werden konnte: die Analyse lieferte 79,20% Cu (auf Cu_2S ber. 79,80%) u. 20,56% S (ber. 20,20%). *Bleiglanz* bildete Würfel u. Würfel mit Oktaedern, dagegen ergab sich für *Schwefelsilber* ein negatives Resultat.

2. *Die Mineralien der Apatitgruppe auf nassem Wege dargestellt.* Angewandt wurde ein Gemenge von Chlorcalcium, Ammoniumphosphat und Ammoniumchlorid im Überschusse, bis auf 150—180° erhitzt. *Calciumapatit* bildet teils sternförmige Aggregate, teils Prismen mit flacher Pyramide; *Strontiumapatit* krystallisiert besonders leicht, *Bariumapatit* nur in kleinen Krystallen, *Pyromorphit* noch unvollkommener. Ein *Magnesiumapatit* konnte nicht erhalten werden; es entstand vielmehr $Mg_3(PO_4)_2 + 4H_2O$; eine analoge Verb. des *Mangans* krystallisiert monoklin. *Eisenapatit* entsteht in leicht oxydierbaren Prismen mit flachen Pyramiden. Von den entsprechenden *Arseniaten* krystallisieren *Calcium-*, *Barium-* und *Bleisalze* wie Apatit, wogegen das *Strontiumsalz* chlorfrei bleibt, monoklin krystallisiert und vermutlich den oben erwähnten W. enthaltenden Phosphaten analog zusammengesetzt ist. *Barium-* u. *Calciumvanadinat* liefern Gemenge von hexagonalen u. monoklinen Krystallen, das entsprechende *Strontiumsalz* nur monokline, und das *Bleivanadinat* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — Eine Abänderung der Methode (um die Bildung des Nd. erst bei höherer Temperatur zu erhalten) bestand darin, daſs man das Reagens in eine dünnwandige Glasröhre einschloſs u. diese wiederum mit

einer entsprechenden Fl. in ein weiteres, dickwandiges Glasrohr. Dabei lieferte der *Calciumapatit* auffallender Weise monokline Krystalle, diejenigen des *Strontium-* u. *Bariumapatits* waren kleiner, dagegen die des *Pyromorphits*, *Mimetesits* u. *Vanadinits* gröſser u. schöner. Ferrosalze lieferten *Vivianit*.

3. *Einwirkung von Metallen auf ammoniakalische Kupferlösungen.* Durch diese Methode wurde Eisenhydroxyd in *Göthit* ähnlichen Krusten erhalten neben *Magneteisen*, bei weniger Eisen *Cuprit;* bei groſsem Überschusse von Kupfersulfat bildeten sich monokline Krystalle von rhombischem Habitus u. der Zus. des *Arminits* (gef. 58,50% CuO, 22,78% SO_3; ber. 59,57% CuO, 24,13% SO_3). Entsprechende Experimente liefern *Zinkhydroxyd* in hexagonalen Täfelchen, *Magnesiumoxydhydrat* in Nadeln, krystallinisches *Manganhydroxyd* u. amorphes *Aluminiumhydroxyd*.

4. *Sulfide durch Zersetzung von Rhodanaten in saurer Lösung dargestellt.* Um eine Atmosphäre von H_2S bei hohem Drucke herzustellen, bediente sich der Vf. des Rhodanammoniums, das sich bei etwa 180° zu Schwefelharnstoff umlagert und bei etwas höherer Temperatur zu CO_2, H_2S u. NH_3 zers. Es wurde erhalten: *Bleiglanz* aus essigsaurem Blei in Würfeln, seltener mit Oktaedern, ganz selten noch mit einem Pyramidenoktaeder; *Silberglanz* aus essigsaurem Silber in akanthitähnlichen Nadeln; *Covellin* aus Kupfersulfat in hexagonalen Tafeln; *Zinnober* aus Quecksilberchlorid in guten Krystallen mit vorherrschendem R; *Kupfersulfür* aus Kupferchlorür als schwarzes Pulver; *Quecksilbersulfür* aus Quecksilberchlorür in Nadeln; *Antimonglanz* aus Brechweinstein in Nadeln; *Auripigment* aus arseniger Säure in Krystallskeletten; *Troilit* aus Eisenammoniumchlorür in hexagonalen Tafeln; *Millerit* aus Nickelsulfat in Nadeln; *Kobaltmonosulfid* aus Kobaltchlorür in Nadeln; *Alabandin* aus Manganosulfat in Oktaedern u. Hexaedern. Zink lieferte nur amorphes Pulver u. kleine Sphärolithe von *Schwefelzink; Kadmiumsulfid* war auch nur als Pulver erhältlich, und die Versuche, *Kupferkies* darzustellen, fielen ganz negativ aus.

Als Anhang wird noch die Bildung von *Manganspat* in Rhomboedern erwähnt, wenn Manganosulfat mit Harnstoff bei 160—180° erhitzt wird. Aluminiumsulfat liefert unter gleichen Verhältnissen meist ein faseriges Hydrat *(Diaspor?)*, mitunter aber auch kleine Krystalle von R.oR, die vielleicht als *Korund* gedeutet werden dürfen. (ZKr. **17**. 486—504. 3/4. Greifswald.) NIES.

G. H. Williams, *Cölestin von Mineral County, West-Virginia. Mit 11 Holzschnitten.* (ZKr. **18**. 1—6. — C. **90**. II. 259.) NIES.

G. J. Brush u. **E. S. Dana**, *Über die Mineralfundstätte von Branchville, Connecticut. 5. Abhandlung. Mit Analysen von H. L. Wells. Mit 6 Holzschnitten.* (ZKr. **18**. 7—23. — C. **90**. II. 259.) NIES.

H. Baumhauer, *Über die Winkelverhältnisse des Apatits von verschiedenen Fundorten.* Die Unterss. bestätigten eine zuerst von v. KOKSCHAROW ausgesprochene u. dann (1863) von PUSYREWSKY bestätigte Bemerkung, nach welcher die Pyramide der Apatite mit wachsendem Chlorgehalte stumpfer wird. Die untersuchten Krystalle teilt der Vf. in drei Klassen: 1. solche mit dem Axenverhältnisse a : c = 1 : 0,73131 (Rothenkopf im Zillerthale, Ala); 2. mit a : c = 1 : 0,73333 (Knappenwand im Sulzbachthale); 3. mit a : c = 1 : 0,73400 (Schwarzenstein im Zillerthale, St. Gotthard, Floitenthal). Von jeder der drei Abteilungen analysierte J. KÖNIG ein Beispiel: 1. Rothenkopf; 2. Knappenwand; 3. Schwarzenstein.

In Prozenten des lösl. Anteiles nach Abzug von 0,29% bei Nr. 1, von 1,29% bei Nr. 2, von 8,10% bei Nr. 3 unl. Anteil (Chlorit, Strahlstein, Feldspat):

	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3, Al_2O_3	Cl
1.	42,67	54,45	0,19	0,085
2.	43,05	56,01	0,59	0,028
3.	42,60	55,20	0,22	Spur.

Auch ein anderer, ebenfalls schon von PUSYREWSKY aufgestellter Satz, demzufolge die D. sich mit zunehmendem Chlorgehalte vermindere, konnte bestätigt werden: der Verf. fand für Nr. 1 (Rothenkopf) D^{15}. = 3,1495; für Nr. 2 (Knappenwand) D^{15}. = 3,1530; für Nr. 3 (St. Gotthard) D^{10}. = 3,2154. (ZKr. **18**. 31—43. 1/8. Lüdinghausen.) NIES.

A. Arzruni, *Vergleichende Beobachtungen an künstlichen und natürlichen Mineralien.* 1. *Sublimierter Hämatit.* Derselbe hatte sich in Sprüngen der Platten der Sulfatöfen einer Sodafabrik zu Hruschau, Österreich.-Schlesien, gebildet, vermutlich aus dem Eisengehalte der aus Eisenkies hergestellten Schwefelsäure, welche in den Sulfatöfen mit NaCl in Berührung kommt, so dafs sich das entstehende Fe_2Cl_6 mit Wasserdampf zersetzt, oder auch durch eine Zers. der in der Schwefelsäure enthaltenen Eisenoxydsulfate. Stücke der das sublimierte Eisenoxyd enthaltenden Thonplatte reagierten gleich stark auf Schwefelsäure als auf Chlor, während die mit natürlichem Eisenglanze überzogene Lava von San Sebastiano (Vesuv 1872) nur einen Chlorgehalt ergab. Speziell mit diesem natürlichen Vorkommen sublimierten Eisenglanzes verglichen, zeigt der künstliche eine weitgehende Übereinstimmung im ganzen Habitus, und nur einige Flächen sind nicht beiden Vorkommnissen gemein. Beigegebene Winkeltabellen lassen eine Vergleichung der Formen beider zu.

2. *Sublimierter Senarmontit und Valentinit.* Beide Modifikationen entstanden nebeneinander beim Rösten des Antimonglanzes auf dem Antimonwerke Schlaining (Szalónak), Komitat Vas, Ungarn. Der *Senarmontit* bildet teils Oktaeder, teils Kombinationen desselben mit dem Rhombendodekaeder von 1—2 mm. Die aufserordentlich zarten Nadeln, bis zu 2 cm u. darüber lang, in denen das sublimierte *Weifsspiefsglaserz* krystallisiert war, liefsen die Entscheidung der Frage, ob das Mineral rhombisch oder monoklin sei, nicht zu.

3. *Bei hoher Temperatur gebildeter Cuprit.* In der Sohle eines zum Rösten von kupferhaltigem Bleisteine verwendeten Ofens der Zinkhütte zu Münsterbusch-Stolberg, Rheinland, fanden sich die bis zu 3 mm grofsen Krystalle vor, welche vorwiegend aus Würfeln mit teils glatten, teils durch ein sehr stumpfes Tetrakishexaeder ersetzten Flächen, Rhombendodekaeder u. Oktaeder, gebildet werden. Es ist schon von HAUSMANN betont worden, dafs im Gegensatze zu dem oktaedrischen Typus der bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Rotkupfererzkrystalle, die bei höherer Temperatur entstandenen hexaedrisch seien, doch ist dieser Satz nicht ohne Ausnahme, wie hexaedrische Krystalle, als Überzug römischer Münzen in Algier gefunden, und oktaedrische aus einer Harzer Garschlacke beweisen.

4. *Struvit aus Koch's Fleischpepton.* Das von A. MICHAELIS aufgefundene, etwa 2 mm grofse Kryställchen ist von gewöhnlichem hemimorphen Habitus, aber doch von anderen Vorkommnissen des Struvits durch das erstmals am Struvit beobachtete Auftreten der Fläche 507, sowie durch das Fehlen sonst vorkommender Flächen verschieden. Eine vergleichende Winkeltabelle über die verschiedenen Vorkommnisse ist der Arbeit beigegeben. (ZKr. **18**. 44—63. 1/8. Aachen. Min. Inst. der techn. Hochsch.) NIES.

A. Dannenberg, *Cerussit, Anglesit und Calcit von der Grube Diepenlinchen bei Stolberg.* Die Krystalle des *Weifsbleierzes* von dem seltenen Typus derjenigen von der Grube Taininsk, Bergrevier Nertschinsk, bestehen aus 012, 021, 110 u. 111, wozu einmal auch 4, 86, 45 tritt, und sind Berührungszwillinge (Zwillingsebene 110). Der *Bleivitriol* ist von dem, sonst von Leadvills, Camford und Mte. Poni beschriebenen barytartigen Typus, gestreckt nach der b-Axe, verkürzt nach c unter Annahme der Flächen 110 u. 001 als diejenigen der Spaltbarkeit. Am *Kalkspat* ist das nicht seltene Auftreten des Grundrhomboeders eigentümlich, mitunter ganz allein, mitunter mit mehreren sonstigen Formen gleichzeitig entwickelt. Am häufigsten ist

das stets krummflächig entwickelte Rhomboeder 0221. (ZKr. 18. 64—67. 1/8. Aachen. Min. Inst. d. techn. Hochsch.) Nies.

H. A. Miers, *Hemimorphismus und neue Flächen am Stephanit.* Mit einem Holzschnitte. Wie schon früher für den Pyrargyrit wird auch für den Stephanit aus der unsymmetrischen u. nur zu einem Ende des Krystalls hinführenden Streifung auf Hemimorphismus geschlossen, der nur gewöhnlich durch Verzwillingung zweier hemimorpher Prismen, deren gleichwertige Pole nach innen gekehrt sind, verdeckt erscheint. An neuen Flächen wird $^6/_5\breve{P}\infty$ (065) an einem Freiberger Krystall, $^2/_3\breve{P}2$ (213), $^1/_3\breve{P}3$ (316) u. $^5/_9\breve{P}\infty$ (059) an einem vermutlich von Přibram stammenden gemessen. (ZKr. 18. 68—71. 1/8. London.) Nies.

W. C. Brögger, *Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der norwegischen Augit- und Nephelinsyenite.* Mit 38 Holzschnitten, 27 Tafeln und zwei geologischen Karten. Der allgemeine Teil der Arbeit, die geologischen Verhältnisse der Pegmatitgänge des Christianiagebietes, gliedert sich in einen Überblick mit besonderer Berücksichtigung der Eruptivgesteine u. einer speziellen Geologie der Pegmatitgänge der Küste zwischen dem Christianiafjord u. dem Langesundfjord. Dem erstgenannten Kapitel sind viele Analysen, teils von anderen Autoren schon früher publizierte, teils neue Originalunterss. beigegeben, von denen hier nur die letzteren zu reproduzieren sind mit einem die Gesteine charakterisierenden kurzen Texte. Einer historischen Übersicht über die verschiedenen Auffassungen, denen das Gebiet im Laufe der Zeiten unterlegen ist, schließt sich eine kurze Charakteristik des Grundgebirges an, eines 230 km langen u. 70 km breiten, von vielen Verwerfungen zerschnittenen Senkungsgebietes, sowie der paläozoischen Formationen, letztere aus 700—850 m mächtigem Silur u. einem versteinerungsleeren Sandsteine, in der Mächtigkeit von 320—380 m konkordant dem Silur aufgelagert u. wohl dem Old Red zugehörig, bestehend. Alle Eruptivgesteine sind jünger als die Sedimente u. beginnen dem Alter nach mit basischen Gesteinen der Diabasfamilie, denen ein an Silicium successive reicheres Material gefolgt ist (Hauptreihe A), bis als allerjüngstes Eruptivgestein (Hauptreihe B) wieder basisches Gestein erumpierte. Unter der Hauptreihe A werden nun folgende sechs Reihen nach Alter u. chem. Zus. unterschieden: I. *Gabbrodiabase, Diabase, Diabasporphyrite, Labradorporphyrite, Augitporphyrite, Melaphyre, Spilite* u. *Camptonite.* Hierher zählen die analysierten Deckengesteine: 1. *Olivingabbroproterobas* vom Sölvsberg, Hadeland, u. 2. *Melaphyr* von Holmestrand. Die mannigfaltigen Ganggesteine sind etwas saurer; als Beispiel wurde unter Nr. 3 ein im Melaphyr Nr. 2 auftretendes *Ganggestein* analysiert.

II. Reihe: *Laurvikite (basische Augitsyenite), Glimmersyenite und Laurdalite (Nephelinsyenite)* mit zugehörigen Grenz-, Gang- u. superficiellen Gesteinen. 4. u. 5. *Laurvikit* (plagioglasfreie, Nephelin u. Sodalith accessorisch führende Augitsyenite); 4. rötlich von Nötterö. 5. Dunkelgrau von Frederiksvärn. 6. *Augitführender Glimmersyenit* aus dem Kirchspiele Hedrun. 7. *Laurdalit* (grobkörniger *Nephelinsyenit*). Nr. 8—11 sind Grenzgesteine des Laurvikit, u. zwar Nr. 8 eine halbporphyrische *Apophyse* des Laurvikits Nr. 4 in Rhombenporphyr von Fagerheimesen, Nötterö; 9. *Rhombenporphyr* mit grobkörniger Grundmasse von Teie, Nötterö. 10. *Rhombenporphyr* mit feinkörniger Grundmasse vom Slotsberg, Tönsberg. 11. Der Nr. 10 sehr ähnliches Gestein von Vindflöien, Nötterö. Nr. 12—16 sind Grenzgesteine des Laurdalits. 12. Ein *Nephelinrhombenporphyr* mit feinkörniger, Nephelin führender Grundmasse vom Vasviktunnel bei Laurvik, chemisch dem mittelkörnigen *Ditroit* (Nr. 13) von Bratholmen nahe verwandt. 14. *Nephelinporphyr*, Block von Laugenthal. 15. *Foyait* von Brathagen im Laugenthal. 16. *Ägirintinguait* von Asbjörnsröd, Hedrum, mit welch letzterem Namen in Anlehnung an Rosenbusch's *Tinguait* das dichte Gestein der kleineren Gänge bezeichnet wird, das aus einer Agirin, Nephelin

und Feldspat führenden Grundmasse mit spärlichen Feldspatausscheidungen besteht.

III. Reihe: *Saurere quarzführende Augitsyenite* (*Akerite*) mit zugehörigen Grenz-, Gang- u. superficiellen Gesteinen. Unter *Akerit* wird ein Plagioklas, Biotit u. Quarz führender Augitsyenit, frei von Nephelin u. Sodalith, verstanden, über dessen Verhältnis zu seinen Grenzgesteinen die folgenden Analysen Aufschluſs geben: 17. Grauer

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	47,00	2,30	15,20	5,69	6,59	0,26	8,76	12,60	0,46		0,30	99,16
2.	45,75	2,95	13,40	8,21	6,35	0,24	7,29	12,05	1,33		1,75	99,32
3.	52,91	—	21,77	3,47	4,30	—	2,19	6,82	4,93	2,51	0,91	99,81
4.	56,85	—	21,56	3,44	1,14	—	0,85	5,26	6,07	3,66	0,52	99,35
5.	57,12	—	21,69	1,63	3,65	—	1,55	4,03	5,93	3,48	0,58	99,66
6.	55,18	2,38	17,44	5,56	1,36	—	0,27	5,10	6,83	5,48	0,88	100,48
7.	51,90	—	22,54	4,03	3,15	—	1,97	3,11	8,18	4,72	0,22	99,82
8.	57,59	—	22,38	3,09	0,78	—	2,34	3,23	6,11	3,40	0,70	99,62
9.	57,33	—	20,30	4,95	1,03	—	1,93	2,67	6,05	4,76	0,68	99,80
10.	58,82	—	21,06	3,26	1,70	—	1,38	3,03	6,83	3,70	1,26	100,04
11.	60,72	—	19,90	3,56	0,85	—	1,25	2,75	6,24	4,16	0,61	100,04
12.	56,04	—	22,15	1,06	3,28	—	1,12	2,42	8,39	5,03	0,67	100,16
13.	56,71	—	22,49	3,40		—	1,19	2,22	7,37	5,87	0,45	99,70
14.	50,99	—	24,66	2,33	2,21	—	1,54	2,13	11,36	4,39	0,63	100,24
15.	55,50	0,50	22,45	1,03	1,32	—	0,47	1,60	10,74	5,48	0,96	100,05
16.	56,58	—	19,89	3,18	0,56	0,47	0,13	1,10	10,72	5,43	1,77	99,83
17.	58,48	0,96	19,24	5,75		Sp.	0,99	5,02	5,52	3,06	0,47	99,41
18.	62,35	1,25	19,50	3,05	2,25	0,18	1,46	2,40	2,71	3,28	0,75	99,18
19.	66,13	0,74	17,40	2,19		0,13	0,04	0,81	5,28	5,60	1,22	99,54
20.	66,40	1,00	17,37	4,30	0,50	0,11	0,20	0,75	3,88	4,39	0,50	99,40
21.	71,49	0,45	15,33	2,15		Sp.	—	0,30	4,32	5,86	0,54	100,44
22.	46,40	—	21,90	3,87	5,80	—	3,97	7,96	4,81	3,84	1,08	99,63
23.	55,00	—	20,81	3,29	3,83	—	2,33	5,44	5,87	0,16	0,55	100,28
24.	62,60	—	18,07	2,28	2,25	—	1,16	2,27	5,49	5,22	0,50	99,84
25.	55,95	2,80	19,35	4,60	3,00	0,21	2,52	5,40	2,86	2,64	1,05	100,38
26.	60,45	—	20,14	3,80		—	1,27	1,68	7,23	5,12	0,71	100,40
27.	63,20	0,46	17,45	3,60		—	0,75	1,40	6,90	5,88	0,50	100,14
28.	61,03	—	18,63	3,66		—	1,04	1,56	7,68	5,57	0,41	99,58
29.	70,54	—	14,77	3,70		—	0,36	1,68	4,66	4,82	0,44	99,97
30.	43,33	—	17,88	6,80	4,46	—	4,99	2,18	3,53	1,02	3,36	100,69[1]
31.	51,59	—	21,29	8,09	5,31	—	5,94	2,60	3,96	1,22	—	100
32.	47,05	—	18,52	5,91	3,11	—	4,24	4,71	3,58	1,83	2,70	100,23[2]
33.	52,89	—	20,81	6,15	3,50	—	4,77	5,29	4,03	2,06	—	100
34.	58,80	—	16,84	2,04		—	2,75	0,70	5,41	4,14	2,79	100,35[3]
35.	64,84	—	18,57	2,24		—	3,03	0,78	5,97	4,57	—	100
36.	74,35	—	8,73	5,84	1,00	0,22	0,07	0,45	4,51	3,96	0,25	99,38
37.	75,74	0,17	13,71	0,55		—	Sp.	1,26	3,72	4,69	0,46	100,30
38.	76,73	0,24	12,70	1,38		—	0,12	0,50	3,17	4,55	0,57	99,96
39.	77,20	0,10	12,11	1,61		—	Sp.	0,14	3,87	4,07	0,36	99,46
40.	48,29	3,51	12,59	7,51	3,49	—	0,41	7,22	9,32	6,32	1,19	99,85[4]
41.	55,07	—	19,57	3,38	3,42	—	1,68	5,56	7,10	3,34	0,38	99,50
42.	55,11	—	20,08	2,30	3,87	—	1,67	5,06	7,88	3,16	0,59	99,72
43.	53,81	—	19,69	6,20	3,63	—	0,85	1,73	7,77	4,58	1,52	99,78

[1] Einschlieſslich 10,34% $CaCO_3$ u. 3,00% FeS_2. [2] Einschlieſslich 6,63% $CaCO_3$ u. 1,95% FeS_2. [3] Einschlieſslich 3,75% $CaCO_3$ u. 3,13% FeS_2. [4] Spur von Fluor.

Analytiker: Nr. 1, 2, 18, 20, 25 u. 36 G. Sjörnström; Nr. 3—5, 7—15, 22—24 26—35 u. 41—43 G. Forsberg; Nr. 6, 16 u. 40 G. Paijkull; Nr. 17, 19, 21 u. 37—39 R. Mauzelius.

u. roter *Akerit* von Ramnäs. 18. Roter, feinkörniger *Syenit*, näher der Grenze von Thinghoug. 19. Roter, porphyrartiger *Quarzsyenit*, zwischen Thinghoug u. Fjelebua. 20. Roter *Quarzsyenitporphyr* von Fjelebua. 21. *Quarzporphyr* von Gislerud. 22. *Syenitdiorit* von der Grenze. 23. Bruchstücke von *Akerit* in Nr. 24, dem Hauptgestein, *Akeritporphyr*, sämtlich von Ullernäs. 25. Grauer *Porphyr*, ein zu den Akeriten als Deckengestein gehöriges Material von Fjulsrud.

IV. Reihe: *Nordmarkite (rote Quarzsyenite)* mit zugehörigen Grenz-, Gang- u. superfiziellen Gesteinen. Mit *Nordmarkit* werden Quarzsyenite bezeichnet, in denen der Feldspat (Orthoklas, untergeordnet ein saurer Plagioklas) vorherrscht unter Zurücktreten der dunkeln Mineralien; 26. roter *Nordmarkit* von Aueröd; 27. grauer *Nordmarkit* von Tonsenäs; 28. porphyrartiges *Ganggestein* in Nr. 26; 29. *Ägiringranit*, Gang in einem mit Nr. 28 identischen Gesteine von Löken. 30—35 sind *Glimmersyenitporphyre*, Gänge von Väkkerö, welche nach dem Salbande hin einen sehr starken Wechsel der chem. Zus. erkennen lassen: 30 u. 31. Ganggrenze; 32 u. 33. 0,3 m von der Grenze; 34 u. 35. Gangmitte; 30, 32 u. 34. Analysen; 31, 33 u. 35. dieselben nach Abzug von H_2O, $CaCO_3$ u. FeS_2.

V. Reihe: *Natrongranite (natronreiche Hornblendegranite, Arfvedsonitgranite, Ägiringranite)* mit zugehörigen Grenz- u. Ganggesteinen. Aus dieser Reihe kam nur 36. ein dichtes, aus Orthoklas u. Quarz mit Ägirinnadeln bestehendes Gestein vom Varingkollen zur Analyse, für welches der Vf. den Namen *Grorudit* einführt.

VI. Reihe: Normale *Granitite* mit zugehörigen Grenzgesteinen, Intrusivmassen u. Ganggesteinen. 37. Typisch *granitisches Gestein* von Lier; 38. *Aplitischer Granophyr* von Hennum; 39. *Quarzporphyr* vom Kroftkollen.

Hauptreihe B. Die jüngsten Ganggesteine sind wieder basisch u. vorwiegend den *Diabasen* u. *Diabasporphyren* zuzuzählen. Originalanalysen dieser Gesteine enthält die Arbeit nicht.

Über diese Eruptivgesteine, ihre chem. Zus. u. Altersverhältnisse stellt der Vf. folgende übersichtliche Zusammenstellung auf Grund der Original- u. der früher publizierten Analysen auf:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3, FeO, MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
B. Diabase, jüngste Ganggesteine . .	46—49	13—16	15,5—13	8—4	8—6	1—4	1—2
A. 6. Granitite etc.	75—77,5	13,5—11,5	1,5—0,5	0,3—0	1—0	4—2,5	4—7
5. Natrongranite etc.	69—75	15—9	7—4	0,5—0,1	1—0,5	5—4,5	4—5
4. Nordmarkite etc.	60,5—67	20—17,5	4—3	1—0,5	2—1,5	7—6,5	5—6
3. Akerite etc. . .	58—62,5	19—16	9,5—6	2,5—1	5,5—2,5	6—3	2,5—5
2. b. Laurdalite etc.	51—57	20—24,5	7—2,5	2—0,5	3—1,5	7,5—11,5	4,5—6
a. Laurvikite etc.	54—60	18—22	6—4,5	2—1	5—3	5,5—7	3,5—4,5
1. Gabbrodiabase etc.	45—47	13—15	16—12,5	11—7	12—9,5	1—3	0,5—1

Im II. Kapitel des allgemeinen Teils, der „Geologie der syenitischen u. nephelinsyenitischen Pegmatitgänge der Küste zwischen dem Christianiafjord u. dem Langesundfjord" sind Analysen nur der Besprechung der abnormen Grenzverhältnisse des Augitsyenitgebietes in der Zone zwischen Helgeråen u. Birkedalen beigegeben. Sie beziehen sich auf: 40. einen dunkeln schieferigen *Ditroit*, der aus Mikroperthit, Eläolith, serpentinisierten Sodalith, Ägirin, Lepidomelan u. Titanit besteht und als dünne Schale Linsen von Augitporphyrit umgiebt. Seine gröfsere Basicität, verglichen mit dem Ditroit Nr. 13 wird durch Resorption von Eisenoxyd u. Kalk aus den Augitporphyritlinsen erklärt. Nr. 41—43 beziehen sich auf eine Gesteinsasso-

ciation vom Stoksund: in einem *Augitsyenit* (Nr. 43) ist eine *Rhombenporphyrlinse* eingeschlossen, deren innerer Teil die unter Nr. 41 gegebene Zus. besitzt, während eine etwa 3 cm dicke schieferige Kontaktzone die Werte unter Nr. 42 giebt.

Aus der den nephelinsyenitischen Pegmatitgängen der südwestlichen Grenzzone des Augitsyenitgebietes gewidmeten Betrachtung seien zur Erläuterung des speziellen Teiles nur die einzelnen Bildungsphasen der als echte Eruptivgänge gedeuteten Gesteinsmassen hervorgehoben. Als erste Phase bezeichnet der Vf. die der magmatischen Erstarrung, welche aber nicht nur die eigentlichen Gesteinsbildner als Produkte der direkten Erstarrung, sondern unter gleichzeitiger Einw. gewisser „agents minéralisateurs" auch eine Reihe von sonstigen Mineralien, namentlich fluor- u. chlorhaltigen, auch den schwefelhaltigen Helvin erzeugt hat. In die zweite Phase fällt die Hauptperiode der pneumatolytischen Mineralien, fluorhaltigen Borate u. Schwefelmetalle, z. T. übrigens durch Zerstörung solcher der ersten Phase gebildet. Einer dritten Periode entspricht die Bildung der Zeolithe, einer vierten u. letzten Phase die Entstehung der merkwürdigen Fluorcarbonate, der Carbonate, sowie einer Reihe von Pseudomorphosen, wohin namentlich auch die Kaolinisierung der Feldspate und Zeolithe gehört.

Den speziellen Teil der Arbeit bilden nun Monographien der etwa 70 auf den Syenitpegmatitgängen der südnorwegischen Augit- u. Nephelinsyenite vorkommenden Mineralien. Die hier zu gebenden Notizen sollen sich auf die hauptsächlichsten krystallographischen Resultate, besonders aber auf die Wiedergabe der neuen Analysen beziehen. Die Mineralien, für welche die Arbeit beides nicht bringt, werden nur registriert.

1. *Molybdänglanz.* — 2. *Zinkblende.* — 3. *Eisenkies.*

4. *Löllingit.* Die nur unvollkommen meßbaren Krystalle lieferten das Axenverhältnis a : b : c = 0,6689 : 1 : 1,2331.

5. *Bleiglanz.* — 6. *Kupferkies.* — Anhang: *Proustit* auf einer erkauften, hinsichtlich ihrer Abstammung nicht sicher eruierbaren Stufe beobachtet.

7. *Quarz* (nach HAUSMANN auch *Carneol*). — 8. *Eisenglanz.* — 9. *Titaneisen.* — 10. *Opal* (von K. A. FREDHOLM angegeben).

11. *Hydrargillit.* Die zum Teil zu sehr genauen Messungen geeigneten Krystalle sind nie einfache, sondern stets Zwillinge, für welche fünf verschiedene Verwachsungsgesetze bestimmt werden, woran sich allgemeinere Betrachtungen über Zwillingsbildungen anknüpfen. Das Axenverhältnis wurde zu a : b : c = 1,70890 : 1 : 1,91843; ac = 85°29′10″ bestimmt. Die von GROTH wegen Ähnlichkeit mit Borsäure gemutmaßte Zugehörigkeit zum triklinen Systeme hat sich demnach nicht ergeben.

12. *Diaspor*, kommt selten mikroskopisch vor, häufig als Einschluß in Spreustein, bisweilen hier in Körnern bis 1 mm Größe.

13. *Flußspat.* — 14. *Magneteisen.* Als neu wird die Form (168) $8O^4/_2$ bestimmt.

15. *Nordenskiöldin*, BRÖGGER. Das außerordentlich seltene Mineral krystallisiert rhomboedrisch mit dem Axenverhältnis a : c = 1 : 0,82207. Die von P. T. CLEVE ausgeführte Analyse (A.) führt zur Formel $CaSnB_2O_6$ (B.).

	SnO_2	ZrO(?)	CaO	B_2O_3*	Glühv.**	Summe	D.
A.	53,75	0,90	20,45	23,18	1,72	100	4,200
B.	54,34	—	20,33	25,33	—	100	—

* Aus der Diff. bestimmt. — ** Wohl z. T. B_2O_3.

16. **Hambergit**, BRÖGGER. Der einzige bis jetzt aufgefundene Krystall ist 3,5 zu 1,5 zu 1,5 cm groß und gehört dem rhombischen Systeme an mit a : b : c = 0,79876 : 1 : 0,72669. Ausgezeichnet ist das Mineral durch seine große Härte = 7,5. Die von H. BÄCKSTRÖM ausgeführte Analyse (A) führt zur Formel $(HO)Be_2BO_3$(B).

	BeO	H_2O	B_2O_3	Summe	D.
A.	53,25[1]	10,03	36,72[2]	100	2,347
B.	53,29	9,55	37,16	100	—

[1] Mittel aus den drei Bestimmungen: 53,17; 53,20 und 53,39.

[2] Aus der Differenz bestimmt.

17. *Xenotim.* Da das sehr seltene Mineral absolut frisch war, wie eine von G. LINDSTRÖM ausgeführte qualitative Analyse ergab, unterwarf C. W. BLOMSTRAND dasselbe einer quantitativen Unters.:

P_2O_5	SiO_2	SnO_2	ThO_2	X^1	Y^2	FeO	CaO	Glühv.	Summe	D.
35,66	0,24	0,11	0,49	0,32	62,63	0,38	0,35	0,23	100,41	4,62.

[1] Ceroxyde. — [2] Yttriumoxyde.

18. *Apatit.* Eine Unters. u. M. lehrte, daſs der schon früher angegebene Cergehalt nicht auf etwa eingeschlossenen Kryptolith zurückzuführen ist. Gegenüber den vielseitigen Angaben von Beryll auf den norwegischen Gängen wird konstatiert, daſs es sich bisher immer um Verwechselungen mit Apatit gehandelt habe.

19. *Mosandrit* und 20. *Johnstrupit*, BRÖGGER. Das zuletzt genannte Mineral, früher als Mosandrit beschrieben, ergab a : b : c = 1,6229 : 1 : 1,3594; ac = 86° 55,5′, nach den wenigen am Mosandrit vorgenommenen Messungen in naher Übereinstimmung mit den Formen desselben. H. BÄCKSTRÖM's Analysen ergaben für Mosandrit die Werte unter A, für Johnstrupit diejenigen unter C. Infolge dessen werden folgende Formeln berechnet:

für Mosandrit: $\left[\begin{matrix}Fl_2\\(HO)_6\end{matrix}\right\}R^{IV}_4\Big]R^{III}_2\,R^{II}_{10}(R_2)_7(SiO_4)_{12}$, worin R^{IV} = $^2/_5$ Ti, $^2/_5$ Zr, $^1/_5$ Ce mit etwas Th; R^{III} = $^2/_3$ Ce, $^1/_3$ Y mit etwas Fe; R^{II} = 10 Ca mit etwas Mg u. Mn; R_2 = $6H_2$, $1Na_2$ (B).

für Johnstrupit: $\left[\begin{matrix}Fl_6R^{IV}_3\\FlR^{III}\end{matrix}\right]R^{III}_2R^{II}_{18}(R_2)_4(SiO_4)_{12}$, worin R^{IV} = $^3/_4$ Ti, $^1/_4$ Zr mit etwas Th und Ce; R^{III} = Ce; R^{III}_2 = 1(Ce u. Y) u. 1(Al u. Fe); R^{II} = Ca, 1Mg; R_2 = $3Na_2$, $2H_2$ (D.).

	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	ThO_2	CeO_2	Ce_2O_3	Y_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
A.	30,71	5,33	7,43	0,34	6,34	10,45	3,52	0,56	—	22,53
B.	31,69	5,41	8,61	—	6,19	9,72	3,32	—	—	24,63
C.	30,50	7,57	2,84	0,79	0,80	12,71	1,11	0,50	1,52	27,76
D.	29,89	7,64	3,85	—	—	14,11	—	—	2,15	28,50

	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Fl	Summe	O[1]	Rest	D.
A.	0,45	0,63	2,44	0,33	7,70	2,06	100,87	0,86	100,01	3,00
B.	—	—	2,42	—	7,03	1,67	100,69	0,69	100	—
C.	—	1,63	6,67	0,12	1,41	5,98	101,91	2,50	99,41	3,29
D.	—	1,69	7,89	—	0,97	5,68	102,37	2,37	100	—

[1] Dem Fluor äquivalente Sauerstoffmenge.

Beigefügt sind eingehende Unterss. über die morphologische Verwandtschaft zwischen Johnstrupit, Mosandrit und Rinkit einerseits u. den Mineralien der Epidotgruppe andererseits.

21. *Epidot.* Der von HAUSMANN als *Thallit* beschriebene Epidot dürfte Ägirin gewesen sein, da dem Vf. Epidot von den Gängen nur als strahliges Umwandlungsprodukt von Feldspat bekannt ist. Anhang *Orthit.* Das Mineral kommt auf den Gängen auffallender Weise nicht vor; dagegen werden Krystalle aus dem Granit vom Sognsvand, deren Prismenwinkel höhere Werte (71° 14—24′) ergaben, als die VOM RATH'schen Messungen (70° 52′), der optischen Unters. unterworfen.

22. *Zirkon.* Es werden vier prismatische und ebensoviel pyramidale Krystalltypen beschrieben, letztere teils durch P, teils durch 3P bedingt. An neuen Flächen kamen $^5/_2$P u. 5P zur Messung.

23. *Thorit* u. *Orangit.* Die optische Unters. ergiebt sehr häufig einfache Brechung, was vom Verf. dahin gedeutet wird, daſs beide Mineralien nicht primär sind, sondern Umwandlungsprodukte aus einem ursprünglich doppelbrechenden Minerale von der Zus. $ThSiO_4$.

23a. *Calciothorit*, BRÖGGER. Ein amorphes, weinrotes Mineral, dessen von P. T. CLEVE ausgeführte Analyse zur Formel $5ThSiO_4.2Ca_2SiO_4$ + c. 10 aq. führt:

SiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Glühv.	Summe	D.
21,09	59,35	0,39	0,23	1,02	0,73	6,93	0,04	0,67	9,39	99,84	4,114.

23b. *Eukrasit* ist entgegen früheren Angaben, welche ihm ein rhombisches Krystallsystem zuschreiben, ein amorpher Körper.

23c. *Freyalith* ist wie die beiden vorausgehenden Spezies ein amorpher Körper u. wird wie diese als gallertartige Modifikation von Thorit und anderen Mineralien aufgefaſst. — *Rutil* scheint auf den Gängen nicht vorzukommen.

24. *Homilit.* Eine mit reinstem Materiale von G. V. PETTERSSON ausgeführte Analyse führt zur Formel $R^{II}_3R^{III}_2Si_2O_{10}$, worin R^{II} wesentlich Kalk u. Eisen, R^{III} wesentlich Bor ist.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	B_2O_3[1]	FeO	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
31,83	2,72	0,88	0,24	16,51	16,74	29,54	0,75	0,79	100.

[1] Aus der Differenz bestimmt.

Aus den sehr ausführlichen krystallographischen Unterss. sei entnommen, daſs die besten Messungen zu dem Axenverhältnis a : b : c = 0,6245 : 1 : 1,2835; ac = 89° 38′ führen.

25. *Datolith* kommt nur selten als Überzug der Homilitkrystalle vor.

26. *Granat.* Von der übrigens nicht besonders häufigen Spezies kamen folgende Varietäten zur näheren Unters.: a. Brauner *Kalkthoneisengranat* von Stokö besteht nach einer von G. LINDSTRÖM herrührenden Analyse aus:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
36,63	9,97	13,45	2,28	0,63	35,90	0,28	0,16	99,30.

Die Unters. u. M. ergab Doppelbrechung (welche hier u. für die übrigen Granatvarietäten im KLEIN'schen Sinne gedeutet wird) und den Nachweis, daſs es sich um einen Aufbau aus einzelnen Krystallschalen handelt, so zwar, daſs oft nur eine dünne Haut von Granatsubstanz vorhanden ist, während der Kern aus Kalkspat oder aus Albit besteht. b. Schwarzgrüner *Kalkthoneisengranat* von Stokö. Die Resultate der Unters. u. M. werden in dem Sinne gedeutet, daſs es sich um Umhüllungspseudomorphosen nach einem jetzt vollständig verschwundenen Minerale handelt. c. Schwarzbrauner *Kalkeisengranat*, sogen. *Yttergranat* von Stokö. Die von G. V. PETTERSSON ausgeführte Analyse zeigt, daſs der Yttriumgehalt dieser Varietät durchaus unbedeutend ist, daſs dagegen ein auffallend hoher Gehalt an Titan vorliegt. U. M. ist dieser Granat vollständig isotrop.

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	Y_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe	D.
31,51	3,52	26,68	2,15	2,01	0,38	30,78	0,38	0,79	0,43	98,63	3,85

27. *Helvin.* Die braune Varietät von Sigtesö wurde von H. BÄCHSTRÖM analysiert (A) und unter B auf die RAMMELSBERG'sche Formel berechnet:

	SiO_2	MnO	FeO	BeO	CaO	Al_2O_3	S	MnS	Summe
A.	32,85	39,68	13,02	11,19	0,40	1,00	5,71	—	103,85
B.	32,85	27,04	13,02	11,19	0,40	1,00	—	15,50	101,00.

28. *Sodalith.* Die von H. Bäckström ausgeführte Analyse bezieht sich auf eine tiefblaue, konzentrisch schalige Varietät, welche aus Eläolith gebildet zu sein scheint.

SiO_2	Cl	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Glühv.	Summe	O[1]	Rest
38,12	5,65	30,35	0,44	24,77	1,14	2,28	102,75	1,28	101,47

[1] Dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff.

Beigefügt ist eine eingehende Diskussion der Formeln der Sodalithgruppe durch H. Bäckström, welcher zu dem Resultate kommt, daſs der Bezug der Körper unter einander am besten durch folgende Formeln zum Ausdruck kommt:

Nosean: $(NaSO_4)Al.Na_4Al_2(SiO_4)_3$
Sodalith: $ClAl.Na_4Al_2(SiO_4)_3$,
Lasurstein: $(NaS_3)Al.Na_4Al_2(SiO_4)_3$.

29. *Meroxen;* Varietät *Lepidomelan.* Aus übrigens nicht ganz befriedigenden Messungen wird das Axenverhältnis $a:b:c = 0{,}5774:1:3{,}1708$; $ac = 90°\,0'$ berechnet. G. Flink führte die folgende Analyse aus:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
34,37	4,68	6,84	24,89	7,47	2,41	0,78	4,05	9,03	2,13	2,27	98,92

30. *Lithionglimmer* wurde qualitativ nachgewiesen. — 31. *Muscovit* kommt nur als spätere Bildung vor. — 32. *Talk* konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, ebensowenig 33. *Chlorit.* — 34. *Kaolin* kommt in mannigfachen Pseudomorphosen vor.

35. *Astrophyllit.* Der Verf. selbst hatte früher für das Mineral ein triklines Krystallsystem angenommen, bestimmt es aber jetzt durch die Messungen an vorzüglichen Krystallen von Eikaholmen als rhombisch mit den Elementen $a:b:c = 1{,}0098:1:4{,}7556$. Dasselbe vortreffliche Material liegt der von H. Bäckström ausgeführten Analyse zu Grunde:

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
33,02	11,11	3,65	0,98	2,53	21,76	11,96	1,26	0,92

Na_2O	K_2O	H_2O	Fl	Summe	O[1]	Rest
2,77	5,78	3,47	0,97	100,18	0,41	99,77.

[1] Dem Fluor äquivalente Sauerstoffmenge.

Es kommen diese Werte der Formel $R^{II}_4R^{I}_4Ti(SiO_4)_4$, in welcher R^{II} = Fe, Mg, Mn, Ca mit wenig Fe^{VI} u. Al^{VI} als Ersatz u. R_I = Na, K, H ist, nahe. Eingehend besprochen werden die Verwandtschaftsverhältnisse des bald zu den Augiten, bald zu den Glimmern gestellten Minerals mit dem Resultate, daſs es sich um eine durchaus selbständige Spezies ohne Annäherung an eine der beiden Gruppen handelt.

36. *Nephelin,* Varietät *Eläolith.* Von einer Analyse wurde abgesehen, da die Unters. u. M. in allen Proben eine auſserordentliche Menge von fremden Einschlüssen nachwies. Ausführlich besprochen werden die Umwandlungen des Eläoliths, u. zwar zu Sodalith, zu Analcim (beide oft in lagenweiser Verknüpfung, vgl. Nr. 28, Sodalith), zu Natrolith, zu Ranit (Hydronephelitspreustein), zu Thomsonit, zu Kaliglimmer und zu Kaolin.

37. *Cancrinit.* Die von Sämann u. Pisani ausgesprochene Ansicht, daſs der Cancrinit das Muttermaterial allen Spreusteins sei, wird ebenso als irrig zurückgewiesen, als diejenige, daſs (wie Scheerer will), der Spreustein einem Palāonatrolith entstamme. Nur für einen kleinen Teil Spreustein ist die Herkunft aus Cancrinit nachweisbar. Krystalle vom Langesundfjord u. von Barkevik lassen sich zwar nicht genau messen, bestätigen aber die Existenz einer Pyramide, welche mit $^1/_2P$ des Eläoliths sehr genau übereinstimmt.

38. *Leukophan.* Ganz vorzüglich entwickelte Krystalle dienten zu Kontrollmessungen, welche für das Mineral ein rhombisches System mit sphenoidischer Hemiëdrie u. den Elementen a : b : c = 0,99391 : 1 : 0,672 175 ergab. Beigegeben ist eine vollständige Winkeltabelle aller beobachteten Formen. Für 39. *Melinophan* ergab sich die Annahme einer rhombotypen Tetartoedrie des quadratischen Systems als die wahrscheinlichste. Beide Mineralien unterwarf H. BÄCKSTRÖM der chem. Unters., welche für Leukophan die Formel $(FlBe)_2Ca_2Na_2(SiO_3)_4$ und für Melinophan $Ca_4Be_2(BeFl)_2Na_2(SiO_3)_4(SiO_4)_2$, ergiebt, wenn Al_2O_3 auf BeO umgerechnet wird.

1 und 2. *Leukophan.* 3. und 4. *Melinophan*: 1. und 3. Analysen; 2. und 4. Werte der Formeln:

	SiO_2	Al_2O_3	BeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Fl	Summe	O[1]	Rest
1.	48,50	0,45	10,03	0,27	22,94	12,42	—	1,08	5,94	101,63	2,48	99,15
2.	49,46	—	10,35	—	23,08	12,78	—	0,93	5,87	102,47	2,47	100
3.	43,60	4,61	9,80	0,16	29,56	7,98	0,23	—	5,43	101,37	2,27	99,08
4.	46,05	4,99	9,11	0,16	28,55	7,93	—	—	4,87	101,66	1,66	100.

D. 1. = 2,959; 2. = 3,006.

[1] Dem Fluor äquivalente Menge.

40—46. *Pyroxene.* 40. *Salit* ist nur von gewissen Gängen in der Grenzzone gegen devonische Sandsteine der Insel Arö bekannt.

41. *Akmit* u. *Ägirin.* Sehr ausführliche Unterss. ergeben, daſs sich beide Varietäten trotz naher Verwandtschaft auseinander halten lassen, denn wenn auch die Axenverhältnisse:

Akmit : a : b : c = 1,0998 : 1 : 0,60120; ac = 73° 9′ 1″;
Ägirin : a : b : c = 1,09753 : 1 : 0,60092; ac = 73° 9′

nahe übereinstimmen, so sind doch bloſs eine gewisse Anzahl von Flächen beiden Varietäten gemeinsam, andere nur bei einer derselben vertreten. Auch Farbe (braun bei Akmit, grün bei Ägirin), Pleochroismus, Absorption u. Auslöschungsschiefe bieten Unterschiede dar. Ferner bildet Akmit fast immer Zwillinge, während die Krystalle des Ägirins vorwiegend einfache sind. Besonders charakteristisch ist für Akmit der zonare Aufbau aus einer braunen, schwach pleochroitischen Substanz, die sich peripherisch aber nur parallel zu den Flächen der beiden Pinakoide, nicht der Prismen, findet, und einer zentralen grünen mit starkem Pleochroismus. Eine groſse Anzahl, zum Teil von G. MORTON ausgeführter Messungen ergiebt mehrere neue Flächen, teils für die Pyroxenmineralien überhaupt, teils für Akmit u. Ägirin, von letzterem wird noch eine haarförmige Varietät von HAUSMAEN für Epidot, Thallit, gehalten und die Umwandlung zu Analcim beschrieben. — In einem Nachtrage zur Arbeit wird noch ein Pyroxen beschrieben, welcher, dem Diopsid sehr ähnlich, sich von diesem dadurch unterscheidet, daſs die Auslöschungsrichtung (von 38° gegen c) mit der gröſsten Elastizität zusammenfällt, nicht mit der kleinsten, wie beim Diopsid.

42. *Låvenit.* Das Mineral ist monoklin mit a : b : c = 1,0963 : 1 : 0,71509; ac = 60° 42,5′. Von P. T. CLEVE ausgeführte Analysen bezogen sich auf 1. eine helle Varietät, welche mit etwa $^1/_3$ einer dunkeln Varietät, beide von Låven, gemengt war; 2. eine dunkle Varietät von Klein-Arö; 3. dunkle Varietät von Klein-Arö (? D. Ref.):

	Zirkon[1]	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Ta_2O_5[2]	FeO	FeO	MnO
1.	—	33,71	n. best.	31,65	n. bet.	5,64	—	5,06
2.	—	29,63	2,35	28,79	5,20	4,73	—	5,59
3.	3,08	29,17	2,00	28,90	4,13	0,78	3,02	7,30

[1] U. M. als Zirkon bestimmter unlöslicher Rückstand. — [2] Und NbO.

	CaO	NaO	HO	Fl	Summe	O[1]	Rest	D.
1.	11,00	11,32	1,03	n. best.	99,41	—	—	3,51
2.	9,70	10,77	2,24	n. best.	99,00	—	—	3,547
3.	6,93	11,23	0,65	3,82	101,01	1,60	99,41	n. best.

[1] Dem Fl äquivalente Menge.

Die Diskussion der Analyse 3, welche allein in Betracht kommt, führt freilich zu keiner einfachen Formel, ebenso wenig wie diejenigen der verwandten Spezies Hiortdahlit u. Wöhlerit. Von den verschiedenen Varietäten des Låvenits scheint die dunklere die frischere zu sein; vollkommene Zersetzungen zu einem Gemenge von Flufsspat, Magneteisen, Pyrochlor (?) und einem dem Ägirin ähnlichen Mineral kommen nicht selten vor. (Forts. folgt in nächster Nummer.)

Patente.

W. Schückler, Wien. *Gekörntes rauchloses Schiefspulver und Verfahren zur Darstellung desselben.* Das rauchlose Schiefspulver besteht aus einem Gemenge von gelöster Nitrostärke mit Kali-, Natron-, Ammoniak- oder Barytsalpeter, pikrinsaurem Kali, Natron- oder Ammoniak, chlorsaurem Kali, Nitronaphtalin oder Kohle. Die Herstellung desselben geschieht durch Vermischen der Nitrostärke in nassem Zustande mit den vorgenannten organischen oder anorganischen Stoffen, Trocknen, Komprimieren u. Körnen der Mischung. Um eine innige Vermischung der einzelnen Gemengteile zu erhalten, wird das Gemenge mit einem Lösungsmittel für Nitrostärke, d. i. einer schwachen Lösung von Nitrobenzol in Benzin, Ä. oder Chloroform, imprägniert u. darauf das flüchtige Lösungsmittel durch Verdampfen im Vakuum entfernt. (Pbl. **11**. 425. DRP. 51 755. 21/7. 89.)

O. Liebert, Berlin, *Darstellung von Nitroglycerin.* Um plötzliche Zersetzung des Nitroglycerins bei der Nitrierung zu verhindern, erhält das Nitrierungssäuregemisch (Salpeterschwefelsäure) einen Zusatz von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak. Durch letztere soll die die Zersetzung des Nitroglycerins nach Angabe des Erfinders veranlassende sekundär gebildete salpetrige Säure zerstört werden, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NO_2H = H_2SO_4 + 4N + 4H_2O.$$

(Pbl. **11**. 463. DRP. 51 660. 29/3. 89.)

Notizen.

Leopold Brühl, *Die Farbholzextrakte.* (ChZ. **14**. 767.)

E. Beyerbach, *Über Farbholzextraktfabrikation.* (ChZ. **14**. 805—6.)

J. H. Soxhlet, *Die Farbholzextrakte und ihre heutige Fabrikation.* (ChZ. **14**. 667—68.)

W. Whitaker, *Steinkohlen im südöstlichen England.* (Soc. of Arts J. 1890. 543—53; JSI. **9**. 485.)

J. Gas Lighting, *Selbstentzündung der Steinkohlen.* (JSI. **9**. 483—85.)

R. Remy, *Die Kohlenaufbereitung und Verkohlung im Saargebiete.* (St. **10**. 413—14.)

Apparate *zur Bearbeitung von Rohnaphta und Naphtarückständen.* (Nach dem Berichte der Prüfungskommission über die VIII. Sektion der Ausstellung für Beleuchtungsgegenstände u. Naphtaindustrie in St. Petersburg, zusammengestellt von A. K. Wasiljeff". D. **276**. 465—70.

Schluſs der Redaktion: den 12. Aug. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 10. 3. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. H. Gladstone und **W. Hibbert**, *Notizen über sekundäre Batterien.* Um die Bleiplatten in sekundären Batterien zu schonen, hat PREECE empfohlen, der H_2SO_4 eine kleine Menge Natriumsulfat zuzusetzen. Die Wirkung eines solchen Zusatzes beruht nach den Verss. der Vff. wahrscheinlich darauf, daſs die direkte Einw. der H_2SO_4 auf das schwammige metallische Blei dadurch verringert wird. Nicht zutreffend ist der von F. ABEL angenommene Grund, daſs die Bildung eines leichter l. Bleinatriumdoppelsalzes den günstigen Einfluſs ausübe, da das Bleisulfat in natriumsulfathaltiger H_2SO_4 nicht leichter l. ist als in reiner H_2SO_4. — Das in der Zelle bei der Entladung gebildete Bleisulfat ist das normale u. nicht, wie FRANKLAND annimmt, (89. II. 730) ein Subsulfat. Bei Einw. von verd. H_2SO_4 auf Bleioxyd erfolgt die Aufnahme der letzten Anteile H_2SO_4 langsamer als die der ersten, sie bleibt aber kontinuierlich; nach längerer Einw. der H_2SO_4 enthielt das entstandene Prod. 99,5% $PbSO_4$ u. 0,5% PbO. — Unmittelbar nach der Ladung zeigen die Akkumulatoren stärkere elektromotorische Kraft als später; es beruht dies darauf, daſs infolge der Wirkung des ladenden Stromes die Säure ungleichmäſsig im Akkumulator verteilt ist, indem sie an der Peroxydplatte am konzentriertesten ist. Erst nach einiger Zeit wird die Verteilung gleichmäſsiger. (PMg. [5.] **30**. 162—71.) BODLÄNDER.

Ph. Barbier u. **L. Roux**, *Dispersion der organ. Verbindungen.* In Fortsetzung ihrer früheren Arbeit (**90**. II. 34) haben die Vf. verschiedene Ätherarten: Äthyläther, Methylpropyl-, Äthylpropyl-, Methylisobutyl-, Äthylisobutyl-, Propyl-, Methylisoamyl-, Äthylisoamyl-, Isobutylamyl- u. Isoamyläther untersucht. Die Prüfung der erhaltenen Zahlen führt zu folgenden Schlüssen: Die Dispersionsvermögen B u. die spez. Dispersionsvermögen $\frac{B}{d}$ steigen mit den Molekulargewichten. Ihre Werte sind für die isomeren Verbb. von gleicher Kohlenstoffkondensation nahe gleich. Die Einführung von CH_2 beim Übergange von den niederen zu den höheren Homologen bewirkt die Erhöhung des spezifischen molekularen Zerstreuungsvermögens um 8,2. Man hat also zwischen dem Zerstreuungsvermögen, dem D. und dem Molekulargewichte die Beziehung:

$$\left(\frac{B}{d} - b\right) M = a \quad \text{(I)}$$

in welchem Ausdruck a u. b zwei Konstanten sind und zwar $a = -6{,}443$ u. $b = +0{,}5790$. Es besteht auſserdem in dem Falle der Äther, wie in dem der Alkohole zwischen dem Zerstreuungsvermögen u. dem Molekularvolum die Beziehung:

$$(B - \beta)\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K \quad \text{(II)}$$

worin β und K zwei Konstanten sind, $\beta = +0{,}6626$ $K = -1{,}44$.

Äther, welche das Radikal Allyl enthalten (Methylallyl-, Äthylallyl- u. Propylallyläther) bieten die Eigentümlichkeit, daſs bei ihnen B u. $\frac{B}{d}$, statt mit dem Molekulargewicht zu schwanken, nahezu konstant sind. Vergleicht man diese Verbb.

mit den Verbb. gleicher C-Kondensation der anderen Reihe, so sieht man, daſs das Zerstreuungsvermögen sich vergröſsert, wenn der Gehalt an H sich vermindert.

Bei Äthern, welche das Radikal Benzyl enthalten (Methyl-, Äthyl-, Propyl-. Isobutyl- u. Isoamylbenzyläther) vermindert sich das Zerstreuungsvermögen mit dem Steigen des Molekulargewichts, und zwar für CH_2 um 8,2. Für diese Reihe sind Zerstreuungsvermögen, D. und Molekulargewicht durch die Gleichung I verknüpft, in welcher $a = + 40{,}87$ und $b = + 0{,}5834$. Molekularvolum und Zerstreuungsvermögen stehen in der Beziehung:

$$B\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K,$$

worin $K = 4{,}4$. Das spez. molekulare Zerstreuungsvermögen eines Äthers ist die algebraische Summe derjenigen seiner Komponenten, wie Vff. an einem Beispiel nachweisen. (Cr. **111**. 180—83. [21/7.*].) SACHSSE.

Ph. Barbier und **L. Roux**, *Dispersion der organischen Verbindungen.* Verff. haben nunmehr die fetten Säuren untersucht. Das Dispersionsvermögen steigt mit dem Molekulargewichte. Nur die Ameisensäure bildet eine Ausnahme, welche verschwindet, wenn man statt des Zerstreuungsvermögens B das spez. Zerstreuungsvermögen $\frac{B}{d}$ vergleicht. Die Zerstreuungsvermögen der isomeren Säuren sind fast gleich, die der nicht normalen Säuren indes immer etwas geringer als die der normalen. Die Unterschiede zwischen den spez. molekularen Zerstreuungsvermögen $\frac{B}{d}M$ sind nahe konstant und ungefähr $= 7{,}8$. Es erlaubt dies, die Schwankungen des spezifischen Dispersionsvermögens als Funktion des Molekulargewichtes durch die Gleichung:

$$\left(\frac{B}{d} - b\right)M = a$$

auszudrücken, worin $d = - 11{,}515$ und $b = 0{,}5625$. Die Beziehung, welche das Dispersionsvermögen mit dem Molekularvolum verknüpft, ist von derselben Form wie für die Alkohole (s. Gleichung II in der vorausgehenden Arbeit), wobei in diesem Falle $\beta = + 0{,}6393$ u. $K = - 1{,}08$. (Cr. **111**. 235—36. [28/7.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Relative Beständigkeit der Salze.* Die Bildungswärme der Salze, bezogen auf den festen Zustand, kann als relatives Maſs ihrer Stabilität benutzt werden u. Vf. vergleicht zunächst die Bildungswärme u. die Eigenschaften von beständigeren Anilinsalzen, wie Sulfat, Nitrat u. Chlorhydrat, mit den unbeständigeren, wie Acetat und Benzoat. Die erhaltenen Resultate geben eine neue Bestätigung der thermochemischen Theorien.

Anilinsulfat, $SO_4H.C_{12}H_7N$. Lösungswärme in 40 Tln. W. bei 24° für das Molekül $S_2O_8H_2.2C_{12}H_7N = - 4{,}63$ Cal. Neutralisationswärme: $C_{12}H_7N$ flüssig + SO_4H bei 25° + 8,63 Cal. Andererseits hat Vf. die Lösungswärme des Anilins in W. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, woraus allgemein für die Temperatur t:

$$A = - (t - 11{,}9°): 0{,}0447 \text{ Cal.}$$

folgt. Der Wert ist positiv unter 11,9°, Null bei 11,9° und negativ darüber. Hieraus leitet man ab:

$$C_{12}H_7N \text{ gelöst} + SO_4H \text{ verd. bei } 25° + 9{,}21 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl ist weit geringer als die Neutralisationswärme derselben Säure durch Ammoniak, nämlich + 14,5 Cal. Ebenso folgen daraus die folgenden Werte, welche für das folgende geeignete Vergleichspunkte geben:

Base, gelöst + Schwefelsäure gel. = Sulfat, fest +11,53 Cal.

Für das Ammoniumsulfat . . . . . + 15,8 Cal.
$C_{12}H_7N$ Gas + SO_4H kryst. = Sulfat, kryst. . . + 27,6 Cal.

Die ähnliche Bildung des Ammoniumsulfats aus der gasförmigen Base und krystallisierten Säure entwickelt + 32,7 Cal. Differenz zwischen gelöst (15,8—11,53) 4,3 Cal., gasförmig u. krystallisiert (32,7—27,6) 5,1 Cal. Beide Werte 4,3 u. 5,1 Cal. sind nahezu gleich.

Bei Ggw. von überschüssiger Säure wurde gefunden:

$SO_4H.C_{12}H_7N + SO_4H$ . . . . . — 0,81 Cal.
d. h. $C_{12}H_7N$ gelöst + $2SO_4H$ verd. , . . + 8,40 Cal.

Die Bildungswärme des gelösten Anilindisulfats ist also geringer als die des neutralen Sulfats genau wie bei den Disulfaten von K, Na und NH_3. Durch überschüssiges Anilin wird die Bildungswärme des Anilinsulfats nicht wahrnehmbar geändert.

Bei Ggw. von Natron giebt das gelöste Anilinsulfat:

$SO_4H.C_{12}H_7N + NaO$ bei 23,5° . . . . . + 6,2 Cal.

Da die Neutralisationswärme des Natrons durch Schwefelsäure bei dieser Temperatur + 15,5° ist, so leitet man daraus, unter Annahme einer vollständigen Verdrängung, + 6,3 Cal. ab, ein Wert der mit 6,2 fast zusammenfällt. Wird das Anilinsulfat bei diesem Vers. mit einem zweiten Äqu. Anilin gemischt, so erhält man ebenfalls + 6,2 Cal. Die Ggw. desselben modifiziert also die Verdrängung durch NaO nicht in wahrnehmbarer Weise. Bei der Zers. des Anilinsulfats durch Ammoniak erhält man ebenfalls Werte, welche auf eine vollständige Verdrängung des Anilins durch NH_3 schliefsen lassen. Aus anderen Thatsachen mufs man indes auf eine geringe Teilung zwischen den einwirkenden Basen schliefsen, die sich bei der Destillation in der Wärme verstärkt. Dieselbe wird bewirkt durch die leichte Dissociation des Ammoniumsulfats durch W., wodurch eine Spur Schwefelsäure befähigt wird, sich wieder mit Anilin zu verbinden. Durch das Verschwinden der freien Schwefelsäure wird das Ammoniumsulfat nochmals dissociiert und wieder etwas Anilinsulfat gebildet. Diese Dissociation geht bis zu einem niederen, durch die Dissociation des Anilinsulfats bestimmten Punkt. Bei der Dest. wird das Gleichgewicht des ganzen Systems durch die stärkere Tension des Ammoniaks zu gunsten des Anilins gestört und damit die Menge des Anilinsulfats vermehrt.

Anilinchlorhydrat und Nitrat. Diese Salze sind schon von LOUGUININE untersucht, und Vf. benutzt dessen Angaben. Vergleicht man die Bildungswärmen dieser Salze mit denen der entsprechenden Ammoniaksalze, so ergeben sich für letztere wiederum höhere Werte. Die Differenzen sind Zahlen von derselben Anordnung, wie sie oben für die Bildungswärmen des Anilin- und Ammoniumsulfats (4,3 u. 5,1 Cal.) angegeben wurden, nämlich 5,0 u. 6,1 Cal. bei dem Vergleiche des Anilinchlorhydrates mit dem Ammoniumnitrat. Die Unterschiede in der Stabilität der Chlorhydrate, Nitrate und Sulfate, d. h. der beständigen Salze, sind also für beide Basen von derselben Ordnung.

Acetat. Mischt man Essigsäure mit Anilin, ohne W. dazu zu setzen, so mischen sich beide Fll. in jedem Verhältnis, es ist indes nicht möglich, eine bestimmte Verb. zu erhalten, selbst nicht beim Abkühlen von — 8°. Die Verdampfung einer wss. Lg., welche die Menge des Anilinacetats enthielt, gab keine besseren Resultate. Die thermischen Bestimmungen zeigen indes die Existenz einer Verb., aber im dissociierten Zustande an. Mischt man reine Säure und reines Anilin bei 24°, so erhält man + 1,53 Cal. Betrachtet man die Schmelzwärme der Verb. als ungefähr durch die der Essigsäure kompensiert, so kann man daraus die Bildungswärme des Anilinacetats aus der gasförmigen Base auf + 10,1 Cal. berechnen. Der Unterschied zwi-

schen dieser Zahl und der Bildungswärme des Ammoniumacetats, nämlich +8,4 Cal., überschreitet die analogen, auf die Sulfate und Nitrate bezüglichen Unterschiede, was eine weniger vollständige Verb. anzeigt. Ist die Säure und das Anilin vorher gel., so erhält man + 3,80 Cal. Die Differenz zwischen dieser Zahl und der Bildungswärme des Ammoniumacetats (+ 12,0), nämlich 8,2 Cal., überschreitet um mehr als das $1^1/_2$fache die entsprechenden Unterschiede der Chlorhydrate (12,5—7,4 = 5,1 Cal.) oder der Sulfate (14,5—9,2 = 5,3 Cal.). Es deutet dies auf einen viel fortgeschritteneren Dissociationszustand in dem Anilinsalze, als in dem Ammoniumsalze. Dieser Dissociationszustand wird bewiesen durch die Messung der Wärme, welche sich entwickelt, wenn man dem gelösten neutralen Salze einen Überschuß von Säure oder Anilin zusetzt. Die Resultate zeigen, daß die Bildung des neutralen Salzes, ebenso wie bei den Äthern, den Salzen der fetten Säuren etc. durch die Ggw. eines Überschusses des einen oder des anderen der beiden Komponenten des Salzes vermehrt wird.

Benzoat. Benzoësäure l. sich in einer wss. Lsg. von Anilin nur schlecht auf. Erhitzt man aber Anilin und Benzoësäure in äquivalenten Verhältnissen vorsichtig, so schm. die M. und bildet eine bei Abkühlung krystallinisch erstarrende M., aus welcher sich indes eine bestimmte Verb. nicht weiter herstellen läßt. Vf. hat daher die ursprüngliche Substanz benutzt und die Wärme bestimmt, welche sie beim Auflösen in reinem W., sowie bei der Zers. durch verd. Natronlsg. giebt. Als Reaktionswärme, 1 Äq. krystallisierte Benzoësäure auf 1 Äq. flüssiges Anilin, ergiebt sich hieraus + 2,7 Cal., oder auf gasförmiges Anilin bezogen + 11,3 Cal. Vergleicht man diese Zahl mit der Bildungswärme des Ammoniumbenzoats, nämlich 17,0 Cal., so findet man als Differenz + 5,7 Cal., eine Zahl, welche nur wenig von den analogen Differenzen bei dem Nitrat (+ 4,1) und dem Sulfat (5,1) abweicht. Betrachtet man Benzoësäure und Anilin gel., so erhält man + 5,0 Cal. als Neutralisationswärme durch Anilin in dem gel. Benzoat. Diese Zahl ist höher, als die für Essigsäure (+ 3,8). (Cr. **111**. 135—44. [21/7.].) SACHSSE.

Berthelot u. **Fogh**, *Bildungswärme einiger Amide.* 1. *Acetamid*, C_2H_5NO. Verbrennungswärme für 1 Mol. + 288,0 bei konst. Vol., 288,1 bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen (C-Diamant) + 72,9 Cal. Lösungswärme bei 14° — 1,85 Cal. Hieraus folgt:

$C_4H_4O_4$ kryst. + NH_3 Gas = $C_4H_5NO_2$ fest + H_2O_2 Gas + 0,9 Cal.
$C_4H_4O_4.NH_3$ kryst. = $C_4H_5NO_2$ kryst. + H_2O_2 fest . . — 5,9 Cal.

2. *Propionamid*, $C_6H_7NO_2$. Verbrennungswärme + 435,6 bei konst. Vol., 436 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen + 88,4 Cal. Lösungswärme bei 14,5°—0,97 Cal.

3. *Benzamid*, $C_{14}H_7NO_2$. Verbrennungswärme + 851,9 bei konst. Vol., 852,3 bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen + 49,3 Cal. Hieraus:

$C_{14}H_6O_4$ kryst. + NH_3 Gas = $C_{14}H_7NO_2$ kryst. + H_2O_2 Gas . — 0,5 Cal.
$C_{14}H_6O_4.NH_3$ kryst. = $C_{14}H_7NO_2$ kryst. + H_2O_2 fest . . . — 5,1 Cal.

4. *Succinimid*, $C_8H_5NO_4$. Verbrennungswärme + 439,3 Cal. bei konst. Vol., + 439,2 bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen + 110,5 Cal.

$C_8H_6O_8$ kryst. + NH_3 Gas = $C_8H_5NO_4$ kryst. + H_2O_2 Gas — 23,1 Cal.

5. *Acetanilid*, $C_{16}H_9NO_2$. Verbrennungswärme + 1016,1 bei konst. Vol. + 1016,8 bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen + 52,1 Cal.

$C_4H_4O_4$ kryst. + $C_{12}H_7N$ Gas = $C_{16}H_9NO_2$ kryst. + H_2O_2 Gas + 13,9 Cal.

6. *Benzanilid*, $C_{26}H_{11}NO_2$. Verbrennungswärme + 1582,2 Cal. bei konst. Vol., + 1583,7 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen + 22,1 Cal.

$C_{14}H_6O_4$ kryst. + $C_{11}H_7N$ Gas = $C_{26}H_{11}NO_2$ kryst. + H_2O_2 Gas + 7,1 Cal.

Die Bildung der Anilide aus fester Säure und gasförmiger Base entwickelt also mehr Wärme als die der entsprechenden Amide. (Cr. **111**. 144—46. [21/7.*].)
SACHSSE.

G. Massol, *Lithiummalonate. Neutralisationswärme*:

$C_3H_4O_4$ (1 Äq. = 4 l) + LiO.HO (1 Äq. = 2 l) . . . . + 12,66 Cal.
$C_3H_3LiO_4$ (1 Äq. = 6 l) + LiO.HO (1 Äq. = 2 l) . . . + 12,87 „
$C_3H_4O_4$ (1 Äq. = 4 l) + 2LiO.HO (1 Äq. = 2 l) . . . + 25,53 „
$C_3H_4O_4$ fest + LiO.HO fest = $C_3H_3O_4Li$ fest + $2H_2O_2$ fest + 17,63 „
$C_3H_4O_4$ fest + 2LiO.HO fest = $C_3H_2O_4Li_2$ fest + $2H_2O_2$ fest + 33,56 „
(Cr. **111**. 233—34. [28/7*.].) SACHSSE.

G. Massol, *Silbermalonat.* Man erhält dieses Salz $C_3H_2O_4Ag_2$ durch doppelte Zers. zwischen dem K-Malonat und Ag-Nitrat. Es stellt ein weifses, schwach gelbliches, krystallin. Pulver dar, welches sich am Lichte schwärzt.

$2NO_3AgO$ gelöst + $C_3H_2O_4K_2$ gelöst =
$C_3H_2O_4Ag_2$ gefällt + $2NO_3KO$ gelöst + 9,83 Cal.

mit Berücksichtigung einer kleinen Korrektion (+ 0,28 Cal.), welche durch etwas in Lsg. bleibendes Silbermalonat notwendig wird. Für die Bildung des Salzes aus der gel. Säure u. gefälltem Silberoxyd hat man:

$C_3H_4O_4$ gel. + 2AgO gefällt = $C_3H_2O_4Ag_2$ gefällt + H_2O_2 flüssig + 18,84 Cal.
(Cr. **111**. 234—35. [28/7.*].) SACHSSE.

A. Leduc, *Über die Dichte des Stickstoffes und des Sauerstoffes nach Regnault und die Zusammensetzung der Luft nach Dumas und Boussingault.* Ist d die D. des Sauerstoffes bezogen auf Luft = 1, u. d' die des Stickstoffes, so ist, wenn x den Gehalt der Luft in Volumenprozenten an Sauerstoff ausdrückt:

$$d\,x + d'\,(100-x) = 100 \text{ und } x = \frac{100\,(1-d')}{d-d'}.$$

Daraus ergiebt sich x = 21,324 u. der Gehalt der Luft an Sauerstoff in Gewichtsprozenten 23,58, wenn man für d und d' die REGNAULT'schen Zahlen 1,10 563 und 0,97 137 einsetzt. (Nimmt man die von CRAFTS korrigierten Zahlen REGNAULT's [**88**. 994], so gelangt man zu demselben Ergebnisse. Ref.) Nach DUMAS und BOUSSINGAULT enthält die Luft aber 23,0 Gewichtsprozente Sauerstoff. Den Grund der Abweichung sucht Vf. in einem Fehler der REGNAULT'schen Bestimmung des D. von Stickstoff. Eigene Versuche führen den Vf. bis jetzt zu dem Resultate, dafs D. des Stickstoffes zwischen 0,972 u. 0,973 liegt. Wäre die Zahl 0,9722 richtig, so ergäbe sich Übereinstimmung mit dem REGNAULT'schen Werte für Sauerstoff u. der Zus. der Luft nach DUMAS-BOUSSINGAULT. (Cr. **111**. 262—64.) BODLÄNDER.

C. Chabrié, *Über die Dissociation des Selentetrachlorids.* Die von RAMSAY (**90**. II. 81) gegen des Vfs. Versuche (**90**. I. 706) erhobene Einwendung, dafs das Selenchlorür, obwohl in einem Ölbade von 300° befindlich, doch nur die Temperatur 190°, seinen Verflüchtigungspunkt, besessen habe, widerlegt Vf. dadurch, dafs er in die das Selenchlorür enthaltende Röhre ein Thermometer einführte. Brachte er die Röhre in das auf 300° erhitzte Ölbad, so ging allerdings ein kleiner Teil des $SeCl_4$ bei 190° über, das Thermometer stieg aber schnell auf 220° u. dann allmählich bis 300°. Von 220—300° destillierte die Hauptmenge des $SeCl_4$ unter Zers., wie aus den Verss. von EVANS u. RAMSAY (**84**. 372) hervorgeht. Bei der Zers. kann sich aber nicht Chlor u. Selen gebildet haben, weil das letztere, das erst bei 665° destilliert, hätte am Boden der Röhre zurückbleiben müssen, was nicht geschah. Vf. hält deshalb seine Annahme aufrecht, dafs $SeCl_4$ sich in freies Chlor und Selenchlorür zerlege. (BPar. [4.] **4**. 178—79; Lab. von FRIEDEL.) BODLÄNDER.

E. J. Maumené, *Darstellung des Stickstoffhydrins* HN. Des Vfs. „théorie générale" (**88**. 886) führt ihn dazu, für die Zers. des Platinsalmiaks durch die Wärme die Formel (alte Atomgewichte) anzunehmen:

$$PtCl_2 + HCl.H_2N = 2HCl + Pt + HCl.HN.$$

(Im Original steht wohl nur infolge eines Druckfehlers auf der rechten Seite Az statt Pt.) Beim Erhitzen des Doppelsalzes in einer Retorte sammelte sich das Salz ClH.NH im Halse der Retorte an, HCl wurde in W. und Kalilauge aufgefangen, Chlor entwickelte sich nicht. Die Menge des Salzes in der Retorte entspricht annähernd der aus obiger Formel berechneten. (Gefunden 22,8% des Doppelsalzes, berechnet nach der Formel des Vfs. 23,2%, berechnet unter der Annahme, daſs nur Salmiak bei der Destillation entsteht 24,1%. Ref.) Auch die Menge der HCl stimmt annähernd mit der vom Vf. aus seiner Formel berechneten. Der Körper ClH.NH schieſst aus seiner Lsg. in „rhombischen sechsflächigen" Krystallen an. Er verbindet sich mit Ferrichlorid zu dem Doppelsalze $^1/_2Fe_2Cl_6 + ClH.NH$ (bei neuen Atomgewichten, $FeCl_3.3ClHNH$). Die Krystalle enthalten bei 10° 8 (Moleküle oder %?) bei 43° 3,4, bei 100° 0,8 H_2O. Über das Gas NH wird Vf. das, was er schon ermittelt hat und noch ermitteln wird, später berichten. (BPar. [3.] **4**. 179—80.) BODLÄNDER.

G. A. Le Roy, *Über eine neue Darstellungsmethode der alkalischen Nitrite.* (Msc. [4.] **4**. 808—10. — C. **89**. II. 239. **90**. II. 329.) BODLÄNDER.

G. Chesneau, *Über die Teilung des Schwefelwasserstoffes zwischen den Metallen zweier gelösten Salze.* HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (**90**. II. 293) haben gezeigt, daſs die Kurve der Teilung des Wasserstoffes zwischen Sauerstoff u. Chlor eine kontinuierliche ist u. keine solchen Diskontinuitätestellen zeigt, wie die der Teilung des Sauerstoffes zwischen Wasserstoff u. CO nach BUNSEN. Vf. fügte wss. Lsgg. von H_2S in ungenügender Menge zu einem Gemische gleicher Äquivalente der Nitrate von Blei u. Kupfer. Daraus, daſs die Bildungswärme des Schwefelkupfers in diesen Lsgg. gröſser ist als die des Schwefelbleies, war zu schlieſsen, daſs dabei mehr Schwefelkupfer gefällt werden würde. Dies war auch in allen Verss. der Fall; es zeigte sich aber, daſs das Verhältnis von Cu : Pb im Nd. mit der Zeit variierte, die vom Zusammengieſsen der Lsgg. bis zur Filtration verstrich:

I			II		
Filtration	Cu + Pb	Cu : Pb	Filtration	Cu + Pb	Cu : Pb
Sofort	5,03	1,74	Sofort	5,08	2,20
Nach 5 Minuten	5,18	1,61	Nach 5 Minuten	4,97	1,88
„ 15 „	4,93	1,57	„ 10 „	5,08	1,73
„ 30 „	5,03	1,65	„ 15 „	5,09	1,84
„ 72 Stunden	4,75	20,20	„ 20 „	4,97	2,15
„ 38 Tagen .	4,12	23,10			

Aus den Verss. der Reihe I geht hervor, daſs bei langer Einw. die durch H_2S freigewordene HNO_3 einen Teil der Ndd. auflöst; bei kürzerer Einw. tritt eine solche Auflösung nicht ein. Eine Erklärung der merkwürdigen Bildung eines Minimums des Wertes Cu : Pb einige Zeit nach der Fällung und des nachherigen Ansteigens dieses Verhältnisses giebt Vf. nicht. Unter sonst gleichen Verhältnissen, also namentlich gleichen Zwischenräumen zwischen der Vermischung der Lsgg. u. der Filtration, nimmt das Verhältnis Cu : Pb mit der Menge des H_2S ab. (Cr. **111**. 269—71.) BODL.

P. Marguerite-Delacharlonny, *Neutrales Aluminiumsulfat.* Nach einer früheren Angabe des Vfs. kann dieses Salz in Krystallen erhalten werden, deren Zus. durch die Formel $Al_2O_3.3SO_3.16HO$ ausgedrückt wird, statt der früher angenom-

menen Formel $Al_2O_3.3SO_3.18HO$. Die Ausstellung von 1889 bot dem Vf. Gelegenheit, mehrere aus Bolivia stammende Proben eines natürlichen Aluminiumsulfates zu untersuchen u. durch diese Unters. seine obige, an künstlichen Präparaten gewonnene Formel zu bestätigen. (Cr. **111**. 229—31. [28/7.*].) SACHSSE.

L. Ouvrard, *Doppelphosphate von Titan, Zinn und Kupfer.* Titansäure, mit K-Metaphosphat geschmolzen, giebt zwei Arten von Prodd., bei Anwendung von relativ wenig Titansäure u. bei langsamer Abkühlung erhält man ein Titanphosphat, $PO_5.TiO_2$, vermehrt man die Menge, so erhält man $3PO_5.4TiO_2.KO$. Pyro- u. Orthophosphat von Kalium geben $PO_5.2TiO_2.KO$. Durch Schmelzen von Titansäure mit Na-Metaphosphat erhielt ROSE quadratische Krystalle, welche er auf Anatas bezog, KNOP hat unter denselben Bedingungen ein Phosphat, $PO_5.TiO_2$, erhalten, u. WUNDER ein Salz $3PO_5.4TiO_2.NaO$. Vf. erhielt die beiden letzten Prodd., indem sie in passender Weise das Verhältnis der TiO_2 schwanken liefsen. Na-, Pyro- u. Orthophosphat gaben das Doppelsalz $4PO_5.3TiO_2.6NaO$.

Mit Zinnoxyd u. K-Metaphosphat erhält man das Salz $3PO_5.4SnO_2.KO$, isomorph mit dem entsprechenden Titansalze. K-Pyro- u. -Orthophosphat geben $PO_5.2SnO_2.KO$, ebenfalls isomorph mit dem oben erwähnten, gleich zusammengesetzten Titansalze. Mit Na-Metaphosphat erhielt KNOP Krystalle von PO_5SnO_2 u. $PO_5.2SnO_2$, WUNDER erhielt $3PO_5.4SnO_2.NaO$ u. $PO_5.SnO_2.NaO$. Vf. erhielt alle diese Prodd. aufser $PO_5.2SnO_2$. Pyro- u. Orthophosphat des Na gaben ein neues Doppelsalz, $4PO_5.3SnO_2.6NaO$.

Kupferoxyd u. Cu-Carbonat gaben mit K-Metaphosphat $3PO_5.4Cu_2O_2.KO$, breite, bläulichgrüne Krystallblätter. K-Pyrophosphat giebt ein schwerer krystallisierendes Salz, $PO_5.2CuO.KO$. Dasselbe Salz entsteht auch mit K-Orthophosphat u. wenig CuO. Vermehrt man die Menge des CuO, so bilden sich rote Krystalle von Cu_2O. Na-Metaphosphat gab $2PO_5.3CuO.3NaO$, mit einem Überschusse von CuO entsteht $PO_5.2CuO.NaO$. (Cr. **111**. 177—79. [21/7.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

Arnold Reissert, *Über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen.* Vf. empfiehlt, zeitweilig den Nullpunkt des Thermometers zu bestimmen, stets die Korrektur für den aufserhalb des Bades befindlichen Faden anzubringen (nach RIMBACH's Tabellen. **90**. I. 148) u. immer den Punkt des beginnenden Schmelzens zu beobachten.

Für die folgenden Substanzen fand Vf. starke Abweichungen von den bisherigen, in Klammern beigesetzten, Angaben.

p-Xylol 13° (15°); *Diphenylmethan* 22,75° (26,27°); *Anthracen* 216,55° (213°); *Hexachlorbenzol* 229,05° (226°); Carbanilid 240,10° (235°); Oxanilid 252,50° (245°); Diphenyl-α-γ-diacipiperazin 270,90°; Anthrachinon 284,65° (273°). (B. **23**. 2239—45. 28/7. [14/7.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. Muthmann, *Krystallographische Untersuchung einiger Derivate der Terephtalsäure.* Mit 22 Holzschnitten.

1. *Terephtalsäuredimethylester* (I). F. 140°; rhombisch mit $a:b:c = 0{,}84281:1:3{,}0826$; nach der Basis tafelförmige Krystalle.

2. *$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethyläther* (II). Aus Essigäther krystallisiert; F. 130°; monoklin mit $a:b:c = 2{,}7817:1:1{,}5478$; $ac = 70°14'$; kurz prismatischer Typus.

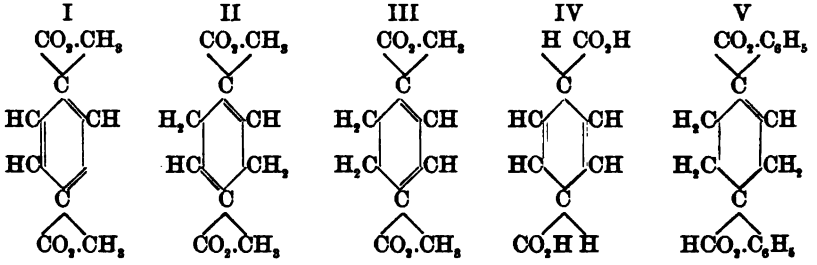
3. *$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester* (III). Aus Lg. krystallisiert; F. 85°; monoklin mit $a:b:c = 2{,}2408:1:3{,}5907$; $ac = 87°13'$; nach der Basis tafelförmige Krystalle. Die unter Nr. 1—3 beschriebenen Körper bilden, trotzdem sie nicht isomorph sind, Mischlingskrystalle. So kamen solche von Nr. 2 mit etwa 5% von

Nr. 1 in Formen der erstgenannten Substanz vor, sowie solche zwischen Nr. 2 u. 3 in sehr verschiedenen Verhältnissen, welche bei einem Schmelzp. unter 100° die Formen von 3, bei einem höheren diejenigen von Nr. 2 zeigten.

4. *$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure* (IV). Krystallisiert aus Essigäther; monoklin mit a : b : c = 0,98203 : 1 : 1,0188; ac = 76°2′; nach der c-Axe prismatische Krystalle.

5. *Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäurediphenylester* (V). Aus Essigäther u. Aceton krystallisiert; F. 142—143°; monoklin mit a : b : c = 2,8244 : 1 : 2,4702; ac = 82°33′; tafelförmige Krystalle, teils nach 100, teils nach 001.

I II III IV V



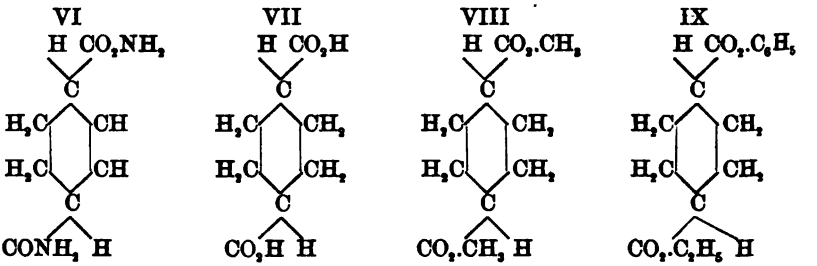
6. *Amid der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure* (VI). Aus Wasser krystallisiert; quadratisch; a : c = 1 : 2,1505; nach der c-Axe gestreckte Nadeln. Vom Amid der Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure kamen nur mikroskopisch kleine Krystalle zur Unters., an denen sich ein rhombisches System mit sphenoidischer Hemiëdrie konstatieren liefs.

7. *Hexahydroterephtalsäure* (VII). Aus Aceton krystallisiert; monoklin mit a : b : c = 1,1888 : 1 : 0,6963; ac = 72°42′; dicke Tafeln nach 100.

8. *Hexahydroterephtalsäuredimethylester* (VIII). F. 71°. Da blofs die Pinakoide entwickelt waren, liefsen sich nur die drei Axenwinkel bestimmen: bc = 98°30′; ac = 126°25′; ab = 102°50′.

9. *Hexahydroterephtalsäurediphenylester* (IX). Aus Aceton krystallisiert; F. 154°; monoklin mit a : b : c = 0,48619 : 1 : 0,35093; ac = 75° 6′; kurzprismatische, seltener tafelförmige Krystalle.

VI VII VIII IX



10. *$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesterdibromid* (X). Aus Holzgeist krystallisiert; F. 90°; monoklin mit a : b : c = 1,0152 : 1 : 1,1641; ac = 60°50′.

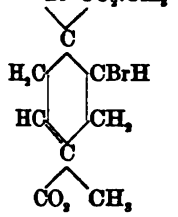
11. *$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesterdibromid* (XI). Aus Essigäther krystallisiert; F. 110°; monoklin mit a : b : c = 1,5055 : 1 : 1,2218; ac = 66°37′; Krystalle nach dem negativen Hemidoma tafelförmig.

12. *$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethylestertetrabromid* (XII). Aus Holzgeist krystallisiert; F. etwa 150,5°; monoklin mit a : b : c = 1,2356 : 1 : 0,91700; ac = 81°54′; bisweilen sind die Flächen etwas gerundet, so dafs die Krystalle perlenartig werden.

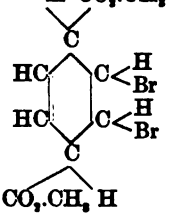
13. *$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylestertetrabromid* (XIII). F. 98°; monoklin

mit a : b : c = 1,3412 : 1,0,5906; ac = 82°3′; Krystalle meist tafelförmig nach der Basis, selten kurzprismatisch nach der c-Axe.

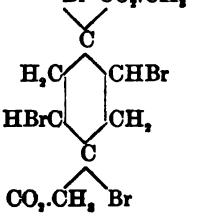
X



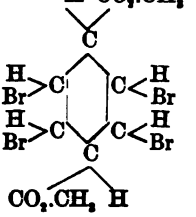
XI



XII



XIII



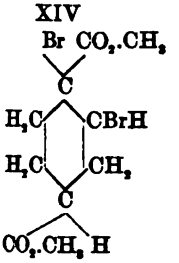
14. *Δ^1-Tetrahydroterephtalsäuredimethylesterdibromid* (XIV). Aus Holzgeist krystallisiert; F. 81°; triklin mit a : b : c = 1,1307 : 1 : 1,0699; bc = 107°43′; ac = 129° 57′; ab = 71°43′; der Typus der Krystalle wird durch 110 u. 101 bestimmt. Unter den fünf Substanzen 10—14 bilden Nr. 10, 12 u. 14 eine chemisch zusammen gehörige Gruppe, indem sich hier die Bromatome an die carboxylierten Kohlenstoffatome addiert haben; morphologisch spricht sich das durch eine Annäherung einiger Winkelwerte der betr. Substanzen aus.

15. *(1)-Monobromhexahydroterephtalsäuredimethylester* (XV). Aus Lsg. bei niedriger Temp. krystallisiert; F. 70—71°; monoklin mit a : b : c = 0,34742 : 1 : 0,46944; ac = 82°50′; nach der Basis tafelförmig.

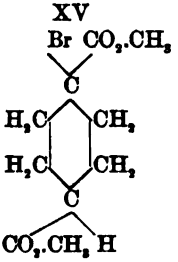
16. *(2)-Monobromhexahydroterephtalsäuredimethylester* (XVI). Aus Ä. krystallisiert; F. 94—95°; monoklin mit 2,9050 : 1 : 1,3694; ac = 82°49′; nach der Basis tafelförmige Krystalle.

17. *(2)-Monobromhexahydroterephtalsäurediphenylester* (XVII). Aus Aceton krystallisiert; F. 124°; monoklin mit a : b : c = 0,4837 : 1 : 0,3709: ac = 72°31′; nach der a-Axe verlängerte Krystalle.

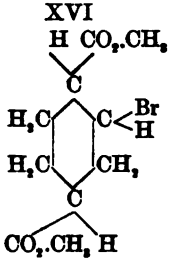
XIV



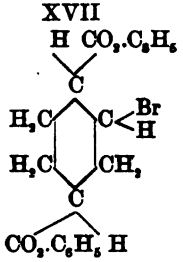
XV



XVI



XVII

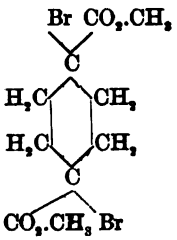


18. *(1,4)-Dibromhexahydroterephtalsäuredimethylester* (XVIII). Aus Holzgeist krystallisiert; F. 150°; monoklin mit a : b : c = 2,2742 : 1 : 0,8928; ac = 87°54′; größere Krystalle meist durch Prisma u. Orthopinakoid bestimmt, kleinere tafelförmig durch die Basis.

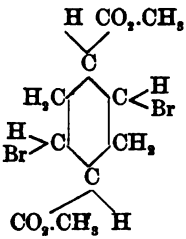
19. *(2,5)-Dibromhexahydroterephtalsäuredimethylester* (XIX). Aus Essigäther krystallisiert; F. 166°; monoklin mit a : b : c = 1,5477 : 1 : 3,0027; ac = 85°17′; nach der Basis tafelförmige Krystalle. — Auch die unter Nr. 15—19 besprochenen Bromverbb. teilen sich in zwei Gruppen, nämlich Nr. 15 u. 18 mit den an die carboxylierten Kohlenstoffe gefügten Bromatomen im Gegensatze zu Nr. 16 u. 19. Hier ist der letzteren Gruppe ein morphologischer Bezug eigen. — Zwischen Nr. 17 u. dem oben unter Nr. 9 beschriebenen Phenylester der Hexahydroterephtalsäure findet vollkommene Isomorphie statt, eine Bestätigung des Satzes, daſs bei der Substitution

des Wasserstoffes durch ein anderes Element die Krystallform um so weniger geändert wird, je gröfser das Molekül ist.

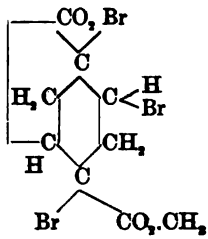
XVIII



XIX



XX



20. *Tribromlaktonmethylester der Hexahydroterephtalsäure* (XX). Aus Holzgeist krystallisiert; F. 187—188°; monoklin mit 2,7026 : 1 : 1,9088; ac = 75°29,5′; der Habitus der Krystalle ist ein durchaus trikliner, doch weisen krystallographische und optische Unterss. auf ein monoklines System hin. (ZKr. **17**. 460—83. 3/4. Worcester. Mass. [München. Lab. d. min. Staatssammlung.]) NIES.

Al. Faworsky, *Über das Dimethylacetylen und dessen Tetrabromid.* Durch Einw. (170°) von alkoh. Kalilauge auf Äthylacetylen entsteht nach Vf. (**87**. 1539.) Dimethylacetylen, das einerseits mit Schwefelsäure (1 Tl. W. : 5 Tln. S.) Hexamethylbenzol liefert und andererseits mittels metall. Natriums in Äthylacetylen zurückverwandelt wird. *Dimethylacetylen*, C_4H_6 (K. 27—28° bei 734,8 mm), giebt beim Vermischen der durch Schnee und Kochsalz gekühlten ä. Lsg. mit Brom (tropfenweise) das Dibromid, $C_4H_6Br_2$ (gelbliches Öl), welches mit Brom (1 : 1) vermischt das Tetrabromid, $C_4H_6Br_4$ (F. 230° unter Zers., dimorph, tetragonale durchsichtige Krystalle aus Lg. bei gew. Temp., rhombische, bald milchig trüb werdende Krystalle aus Lg. bei gegen −10°), liefert. Für die Reinheit des Dimethylacetylens, $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$, spricht, 1) daſs es keine Metallderivv. giebt, 2) die engen Grenzen des K. 27—28°, 3) die chemische Homogenität seines Tetrabromids. — Andere KW-stoffe der Formel C_4H_6: a. KW-stoff. von LERMONTOW-ALMEDINGEN (B. **14**. 2073), erhalten aus Pseudobutylen, welches aus dem Jodür des sekundären Butylalkohols entsteht. Dieses Pseudobutylen ist nach G. WAGNER (**88**. 775) ein Gemisch von Pseudobutylen und Normalbutylen und demnach auch der KW-stoff. C_4H_6 ein Gemisch von Dimethylacetylen und Äthylacetylen. Dementsprechend reagiert auch derselbe stark mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlsg. (Gehalt an Äthylacetylen); b. der KW-stoff. von CAVENTON (A. **127**. 347), aus Butylen erhalten, scheint nach seinem K. 18—24° ein Gemisch von Äthylacetylen (K. 18°) uud Dimethylacetylen (K. 27—28°) zu sein; c. der KW-stoff. von BRUYLANTS, erhalten durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Chlorür des Methyläthylketons, enthält Äthylacetylen (Silber- und Kupferderivv.), ist aber, wenn bei über 140° dargestellt, nicht homogen, da hierbei ein Teil sich zu Dimethylacetylen isomerisiert; d. Die übrigen bekannten KW-stoffe. C_4H_6 sind mit Ausnahme des Erythrens von HENNINGER und des mit letzterem identischen Pyrrolens von CIAMICIAN und MAGNANINI nicht isoliert worden, scheinen jedoch wegen des nahen F. der Tetrabromide mit dem Erythren identisch zu sein, worauf schon A. GORBOW aufmerksam machte. (Jpr. [2.] **42**. 143—149. 12/7. Chem. Lab. d. St. Petersburger Univ.) WACHTER.

Al. Faworsky und **C. Debout**, *Über geometrische Isomerie der Bromderivate des Pseudobutylens.* J. WISLICENUS und HÖLZ beschreiben in ihrer Arbeit über Bromderivv. des Pseudobutylens (**90**. I. 416) zwei geometrisch-isomere Monobrompseudobutylene, welche u. a. durch Aufnahme von HBr dasselbe Äthylmethylcarbondibromür, $CH_3 . CH_2 . CBr_2 . CH_3$ (K. 144—145°), liefern und zwei geometrisch isomere

Crotonylendibromüre, $CH_3.CBr:CBr.CH_3$, welche sich mit Brom zu dem gleichen krystallin. Crotonylentetrabromür $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3$ verbinden. Die geometrischen Isomeren werden bei naheliegenden KK. durch verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeiten charakterisiert. Letztere könnten nach Vff. als beweisend angesehen werden, wenn die Reinheit der Präparate festgestellt worden wäre. Das durch Einw. von Isobutylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink von Hölz dargestellte Pseudobutylen (Ausgangsmaterial) konnte, wenn es auch ganz frei von Isobutylen war, doch mit normalem Butylen gemischt sein, auf dessen Kosten Äthylacetylen gebildet werden konnte. Bei Siedepunktsdifferenzen von 5—10° erscheint eine vollständige Trennung zweier Substanzen durch fraktionierte Dest. schwer möglich, und zeigte auch das Crotonylen (Dimethylacetylen) von Hölz andere Eigenschaften als der von Al. Faworsky (vorige Abh.) beschriebene KW-stoff. (K. 17—18° statt 27—28°; ziemlich leicht sich zersetzendes Tetrabromid statt bei erst 230° schm. u. sich zers. Tetrabromid). Diese Umstände deuten darauf, daſs das Hölz'sche Dimethylacetylen mit dem niedriger sd. Äthylacetylen vermengt war. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse untersuchten Vff. das durch Einw. von Isobutylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink entstehende Pseudobutylen, wobei eine kleine Abänderung der Le Bel und Greene'schen Methode dadurch geschah, daſs der Isobutylalkohol in dünnem Strahle durch eine in das geschmolzene Chlorzink hineinragende Trichterröhre zugegeben wurde. Unter gleichmäſsiger und reichlicher Gasentw. entstanden flüssige und gasförmige Prodd., welch letztere nach Kondensation (Kühlrohr) der ersteren und Waschen (W.) im Gasometer gesammelt wurden. Das Gasgemisch wurde in durch Schnee und Kochsalz gekühlter, verd. Schwefelsäure (1 : 5) kondensiert und die KW-schicht. ($^1/_4$ des Vol. der Schwefelsäure) bis zu konstantem Vol. geschüttelt. Auf diese Weise wurde das Isobutylen abgeschieden und nun der unlösliche Teil der KW-stoffe. in Butylenbromid (K. 152—162°) übergeführt. Letzteres lieferte beim Erhitzen mit alkoh. Kalilsg. (20%ig) *Äthylacetylen* (Geruch, Nd. mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg.), so daſs das Butylendibromid das Dibromid des normalen Butylens enthielt. Das gewonnene Pseudobutylen war also nicht homogen. Zur Darst. des der Mischung der Dibromide entsprechenden Crotonylens wurde das durch alkoh. Kalilauge abgeschiedene Monobrombutylen (K. 77—94°) mit Natriumalkoholat behandelt und so ein KW-stoff. (K. 19—29°) erhalten, der mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg. reagiert, mit Schwefelsäure Hexamethylbenzol giebt und demnach ein Gemisch von Äthylacetylen und Dimethylacetylen ist, welche sich aus *Pseudobutylen* und *normalem Butylen* gebildet hatten. Aus diesen beiden letzteren KW-stoffen. besteht folglich das Prod., welches für Pseudobutylen gehalten wurde. Beim Erhitzen mit weingeistigem Ätzkali auf 170° geht die KW-stoffmischung. in reines Dimethylacetylen über. Wislicenus und Hölz hatten, da sie von einer Mischung von Butylenen ausgingen, demnach keine geometrischen Isomeren, sondern Mischungen in Händen. (Jpr. [2.] **42**. 149—55. 12/7. Chem. Lab. d. St. Petersburger Univ.) Wachter.

F. Krafft u. **L. Grosjean**, *Über einige Derivate des Hexadecylenbromids*, $C_{16}H_{32}Br_2$. *Hexadecylenbromid* (Cetenbromid), $C_{16}H_{32}Br_2$, F. 13,5°, F_{15}. 225—227°, wurde mit 11,5 Tln. Silberacetat u. 25 Tln. Eg. unter Rückfluſs gekocht, das *Diacetat*, $C_{20}H_{36}O_4$, Blättchen aus A. durch W., F. 55—56°, in der Kälte von öligen Beimischungen abgepreſst u. durch alkoh. KHO verseift. Das *Hexadecylenglykol*, $C_{16}H_{32}(OH)_2$, hat F. 72—73°, K_{15}. 220—221°, K_9. 210—211°, u. krystallisiert aus sd. A. oder Lg. Durch Einw. von KCN in alkoh. Lsg. bei 160—190° auf das Dibromid u. Verseifen des im Vakuum destill. Nitrils mit alkoh. KHO wurde *Hexadecylendicarbonsäure* erhalten, $C_3.(CH_2)_{13}CH(COOH).CH_2.COOH$, F. 121°, $C_{18}H_{32}O_4Ag_2$, krystallinisch, Anhydrid, $C_{18}H_{32}O_3$, F. 72—74°, K_{15}. 245—248°, bildet sich sehr leicht, schon 130°. (B. **23**. 2352—56. 28/7. [12/7.] Heidelberg. Krafft's Labor.) Wagner.

H. Nördlinger, *Über Dekamethylendicarbonsäure*, $COOH.(CH_2)_{10}COOH$. Die

von KRAFFT aus Ricinusöl durch trockene Destillation gewonnene Undecylensäure wird als $CH_2 : CH.(CH_2)_8COOH$ betrachtet. Vf. erhielt daraus durch Anlagern von HBr an den Ester, Einw. von CNK etc. die Dekamethylendicarbonsäure, welche nach ihren Eigenschaften die normale zu sein scheint (vgl. **89**. I. 867).

Undecylensäuremethylester, $C_{11}H_{19}O.CH_3$, K_{760}. 248°, K_{100}. 178,5°, K_{50}. 159,5°, K_{15}. 131,5°, K_{10}. 124°, unl. in W., riecht quittenähnlich; *Undecylensäureäthylester*, $C_{11}H_{19}O.C_2H_5$, K_{760}. 259°, K_{100}. 188°, K_{50}. 168,5°, K_{15}. 139°, K_{10}. 131,5°; *Bromundecylsäuremethylester*, $C_{11}H_{20}.BrO_2.CH_3$, K_{10}. 165,5°, K_{15}. 173°; *Bromundecylsäureäthylester*, K_{10}. 171—172°, K_{15}. 179°; *Dekamethylenglykoldicarbonsäure*, $(CH_2)_{10}(COOH)_2$, Nadeln aus W., F. 124,5—125,5, K_{10}. 245°, K_{15}. 254°; $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$, weifses Pulver, 100 Tle. W. l. bei 100° 0,113, bei 23° 0,005 Tln. Säure, l. in h. A., Eg. u. Ä. K-, Na-, NH_4-Salz l. in W., Ca, Ba wl. in k. W., noch weniger in h. W., Mg- u. Zn-Salz zl. in k. W., wl. in h. W. $HgCl_2$ giebt keinen Nd. (B. **23**. 2356—59. 28/7. [12/7.] Heidelberg. KRAFFT's Labor.) WAGNER.

L. Boutroux, *Über die Oxyglykonsäure*. Vor kurzem (**90**. I. 855) hat E. FISCHER gezeigt, dafs man in den aus den Zuckern entstehenden Säuren die Säurefunktion durch die Aldehydfunktion ersetzen kann, wenn man die Laktone dieser Säuren mit Na-Amalgam behandelt. Durch Anwendung dieser Methode auf Zuckersäure erhielt Vf. eine FEHLING'sche Fl. stark reduzierende sirupöse Säure, welche die gröfste Ähnlichkeit mit der Glykuronsäure bot. Vf. hat durch Oxydation von Glykose oder Glykonsäure mittels eines Bakteriums eine Säure erhalten, welche die Eigenschaften der von FISCHER dargestellten Säure zeigt, u. welche er als *Oxyglykonsäure* bezeichnet, er hält beide Säuren für identisch. Die Säure des Vf's. ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -14,5°$, Formel $C_{12}H_{10}O_{14}$. Die Salze sind meist krystallinisch. Die Formel $C_{12}H_{10}O_{14}$ ist schon die der Glykuronsäure, von welcher indessen die Oxyglykonsäure bestimmt verschieden ist. Erstere ist krystallinisch, rechtsdrehend u. in A. unl., letztere sirupartig, linksdrehend u. in A. ll. Die Glykuronate von K u. Na sind krystallinisch, die von Cd u. Ca nicht krystallinisch. Umgekehrt lassen sich die Oxyglykonate von K u. Na nicht krystallinisch erhalten, während die von Ca u. Cd leicht krystallisieren. Trotz dieser Unterschiede ist die Oxyglykonsäure wegen ihrer einbasischen Eigenschaft u. wegen ihrer Aldehydfunktion der Glykuronsäure nahe verwandt. (Cr. **111**. 185—87. [21/7*.].) SACHSSE.

Villard, *Ätherhydrate. Hydrat des Äthylfluorids*. Das nach MOISSAN's Vorschrift bereitete Gas wird mit etwas W. in einen CAILLETET'schen Apparat eingeführt. Beim Komprimieren erscheint das verflüssigte Fluorid über dem W., welches letztere schwerer ist, es bildet sich aber kein Hydrat, selbst nicht bei 0°. Letzteres entsteht selbst bei 12° oder 15°, wenn man ein Stückchen Eis einführt. Die entstandene farblose, krystallinische M. läfst sich mehr als 12 Stdn. bei gewöhnlichem Druck u. Temperatur aufbewahren. Man kann das Hydrat auch darstellen in einer Glasröhre, welche mit einem gewöhnlichen Manometerrohre verbunden ist u. welche einige Augenblicke auf 0° abgekühlt wird. Die Entstehung des Hydrates aus dem in der Glasröhre befindlichen Fluoräthyl u. W. zeigt sich durch die Gasabsorption. Das Quecksilberniveau in dem Manometerrohre sinkt u. stellt sich für jede Temperatur auf die Höhe ein, welche der Dissociationsspannung des Hydrates entspricht. Die Spannung des Hydrates entspricht bei den folgenden Temperaturen folgenden Drucken in Atmosphären:

0°	+2°	+3,7°	+5,2°	+12,5°	+15,5°	18,0°
0,7	0,9	1,0	1,3	4	5	7.

Bei +22,8° zers. sich das Hydrat selbst unter starkem Drucke.

Hydrat des Methylfluorids. Die Verb. wurde in derselben Weise wie die obige dargestellt, sie zers. sich bei 18,8° u. zeigt folgende Dissociationsspannungen:

0°	5,3°	8,5°	10,4°	13,2°	14,2°	15,8°
2,1	3,5	5,5	7,5	12,5	15,0	19,5.

Hydrat des Äthylchlorids. Dasselbe bildet sich leicht bei 0° in Ggw. von etwas Eis. Es bietet aber insofern eine Besonderheit dar, als es sich über 0° nicht halten kann, außer wenn ein inaktives Gas, wie Wasserstoff oder Luft, den Dämpfen des Chloräthyls beigemischt ist. In einer zugeschmolzenen Röhre, aus welcher die Luft vorher ausgetrieben worden ist, scheint sich das Hydrat zu bilden, zers. sich aber sofort, sobald die Temperatur über 0° sich erhoben hat. In einer Röhre dagegen, welche Luft enthielt, konnte Vf. die Krystalle mehrere Tage zwischen +2° u. +4° erhalten. Nach vollständiger Zerstörung durch Temperaturerhöhung bilden sich die Krystalle rasch wieder, wenn man die Röhre in W. von +3° bis +3,5° taucht. Über +5° zers. sich die Verb. selbst unter einem Drucke von zwei Atmosphären.

Das *Hydrat des Methyljodids* bildet sich unter denselben Bedingungen, wie das vorige. In Luft oder Wasserstoff zersetzt es sich nur bei +4,8°. (Cr. **111**. 183—85. [21/7.*].) SACHSSE.

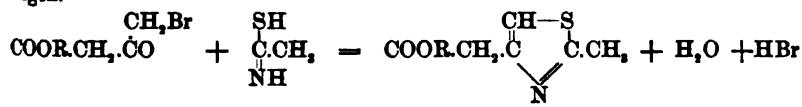
A. Hantzsch, *Über den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigesters.* Man nahm bisher an, Chlor substituiere zuerst die Methylen-, Brom die Methylwasserstoffatome des Acetessigesters. SCHÖNBRODT (**89**. II. 652) will aber aus Kupferacetessigester durch Chlor sowohl, als durch Brom die gewöhnlichen, d. h. im Methylen substituierten Äther erhalten haben. Ferner entsteht nach HALLER und HELD (**89**. I. 463), sowie GENVRESSE (**90**. I. 1020) durch direkte Chlorierung der γ-chlorierte Ester. Nun entstehen bekanntlich aus α-Chloracetessigester $CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5$ u. Thioharnstoff oder Thiacetamid Thiazolderivate:

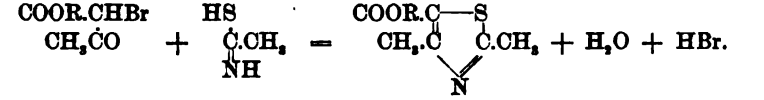
und

Ebenso verhält sich SCHÖNBRODT's Bromacetessigester, nicht aber der durch direkte Bromierung erhaltene Ester. Aus ihm wird vielmehr:

und

gebildet, also Derivate des Thiazylessigesters. Es bestehen also zwei verschiedene Bromacetessigester, die sich im Sinne folgender Formeln mit Thiacetamid vereinigen.





Methylierte Acetessigester verhalten sich entsprechend. Direkt bromierter, also γ-Brommethylacetessigester, giebt mit Thiacetamid Methyläthylthiazolcarbonsäureester, direkt chlorierter, also α-Chlormethylacetessigester, kann überhaupt kein Thiazol geben, das aus ihm entstehende Keton, $CH_3CO.CHCl.CH_3$, dagegen kondensiert sich mit Thiacetamid zu Trimethylthiazol. (B. **23**. 2339—42. 28/7. [9/7.] Zürich.) WAGNER.

F. Krafft, *Zur Kenntnis des Myristinaldehyds* II (I. **89**. II. 441). Vf. beschreibt noch einige Derivate des Myristin-(Tetradecyl)aldehyds u. dessen Kondensationsprod. mit Anilin u. Brenztraubensäure. *Tetradecylaldoxim*, $C_{13}H_{27}CH(NOH)$, Blättchen aus

A., F. 82°; *Tetradecylamin*, $C_{14}H_{29}NH_2$, Blätter aus w. Ä., $C_{14}H_{29}NH_2.HCl$, ll. A., wl. in Ä.; *α-Tridecylchinolin*, $C_9H_6N.C_{13}H_7$. Blätter, F. 31—32°, K_{18}. 246°, in W., l. in Ä., ll. in A., $(C_9H_6N.C_{13}H_{27})H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen, als Nebenp entsteht Tetradecylalkohol. (B. **23**. 2360—64. 28/7. [12/7.] Heidelberg. Kraf Labor.) Wagner.

L. Dobbin, *Tertiäres Butylmerkaptan.* (JCh. **57**. 639—43. — C. **90**. II. 2 Arndt.

Emil Fischer, *Synthesen in der Zuckergruppe.* Vortrag gehalten in der Sitz der D. Chem. Ges. vom 23. Juni 1890 über die Unterss. des Vfs. in der Zuc gruppe, mit Litteraturangaben. (Vgl. Übers. **89**. II. 724. 777. 835 u. seitdem **90**. I 672. 677. 680. 682; **90**. I. 257. 640. 757. 855.) (B. **23**. 2114—41. 28/7. [23/6.])

Emil Fischer und **Francis Pafsmore**, *Über kohlenstoffreichere Zuckerarten d der Mannose* (**90**. I. 640. 855). Verff. haben aus Steinnufs gewonnene d-Mann durch wiederholte folgeweise Anlagerung von Blausäure, Verseifung und Reduk in Nonose, den Zucker mit 9 C-Atomen verwandelt. Bemerkenswert ist deren G fähigkeit, die der Heptose und Oktose abgeht, ebenso den Pentosen, so dafs di Eigenschaft an die Dreizahl der Kohlenstoffatome geknüpft erscheint.

d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, Prismen aus w. W., F. 175° u. Zers., l. in 25 T W. bei 30°, schwach linksdrehend, $C_7H_{13}O_8Na$, Nadeln, wl. in k. W., F. 220—2 u. Zers., *d-Mannoheptonsäurelakton* (vgl. **90**. I. 855), Nadeln aus A., $[\alpha]_D^{20}$. — 74, *d-Mannoheptose*, $C_7H_{14}O_7$ (Beschreibung der Reduktion **90**. I. 855), Nadeln aus $[\alpha]_D^{20}$. + 85,05°, nach 24 Stdn., nunmehr konstant, $[\alpha]_D^{20}$. + 68,64°; *d-Man heptosazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, kl. in W. u. Ä., swl. in h. A., Nadeln aus h. F. gegen 200° u. Zers.; durch weitere Reduktion entsteht Perseït (**90**. I. 157); *Mannooktonsäurelakton*, $C_8H_{14}O_8$, all. in W., zll. in h. A., $[\alpha]_D^{20}$. — 43,58°, Hydra $C_{14}H_{22}N_2O_8$, Nadeln aus h. W., F. 243° u. Zers., swl. in h. W., kl. in k. W. u. A *d-Mannooktose*, $C_{14}H_{22}N_2O_7$, nur als Sirup erhalten, $[\alpha]_D^{20}$. etwa — 3,3. Hydra $C_{14}H_{22}N_2O_7$, Nadeln, wl. in h. W., F. 212° u. Zers., Osazon, $C_{20}H_{26}N_4O_6$, kl. in W. u. sd. A., F. gegen 223° u. Zers.; *d-Mannooktit*, $C_8H_{18}O_8$, mkr. Tafeln, F. 258° (C wl. in W., *d-Mannononsäurelakton*, $C_9H_{16}O_9$, Nadeln aus h. A., $[\alpha]_D^{20}$. — 41, Hydrazid, $C_{15}H_{24}N_2O_9$, Nadeln aus 5%iger Essigs., kl. in h. W., F. 254° u. Zer *d-Mannononose*, $C_9H_{18}O_9$, sehr ähnlich dem Traubenzucker, F. etwa 130°, [α] etwa + 50°; Hydrazon, $C_{15}H_{24}N_2O_8$, Nadeln aus h. W., F. 223° u. Zers. Osa gelbe Nadeln, F. 217° u. Zers., kl. in h. W. u. A. (B. **23**. 2226—39. 28/7. [11/ Würzburg. Univ.-Lab.) Wagner.

Georg Noah, *Über Derivate des Diäthylsulfoharnstoffes.* Im Anschluſs an d Unterss. von Will etc., wonach durch Einw. von Jodalkylen auf Diphenyl-, Ditolyl-, Dibenzylsulfoharnstoff die Jodhydrate von Basen entstehen, welche das Alkyl a Schwefel gebunden enthalten, hat Vf. den Diäthylsulfoharnstoff untersucht.

Erhalten wurde: *Diäthylmethylsulfoharnstoff*, dessen Pikrat, $C_{13}H_{17}N_5SO_7$, F. 116°, u. Pt-Salz, $(C_6H_{14}N_2S)_2H_2PtCl_6$, Blättchen, analysiert wurde. Die Base ist ein Öl, l. in A., Ä., W., NH_3 führt in *s-Diäthylguanidin* über, dessen Pikrat, $C_5N_3H_{13}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bei 141° schm., Nadeln bildet. *Triäthylsulfoharnstoffpikrat*, $C_{13}H_{19}N_5SO_8$, Rhomben, F. 72°; *Triäthylsulfoharnstoffplatinchlorid*, $C_{14}H_{32}N_4S_2.H_2PtCl_6$, krystall.; *Diäthylpropylsulfoharnstoffpikrat*, $C_{14}H_{21}N_5S_2O_7$, rhomb. Tafeln, F. 65—66°; *Diäthylamylsulfoharnstoff*, $C_{10}H_{21}N_2S$, Öl; *Diäthylallylsulfoharnstoff*, $C_8H_{16}N_2S$, Öl; *Diäthylbenzylsulfoharnstoffchlorhydrat*, $C_{12}H_{19}N_2SCl$, Nadeln, F. 73—75°.

Äthylenbromid bildet mit Diäthylsulfoharnstoff *Diäthyläthylenpseudothioharnstoff*, $\begin{matrix}CH_2S\\|\\CH_2N(C_2H_5)\end{matrix}>C:NC_2H_5$, Öl, K_{748}. 224°, wl. in W., ll. in A. u. Ä., geht die Einw. bei Wasserbadwärme vor sich, so entsteht ein Bromhydrat, $C_{12}H_{28}N_4S_2Br_2[NHC_2H_5$

$C<^{NC_4H_5.C_2H_4N}_{SCH_2.CH.S}>C.NHC_2H_5]2HBr$, Nadeln aus A. durch Ä., F. 184°. Trimethylenbromid erzeugt mit Diäthylsulfoharnstoff den *Diäthyltrimethylenpseudosulfoharnstoff*, dessen Pt-Salz, $(C_8H_{16}N_2S)_2H_2PtCl$, bei 119° u. Zers. schm. (B. **23**. 2195—2200. 28/7. [9/7.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Erwin Koch, *Über Dibrom- und Dichlorxylole, speziell die durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung der symmetrischen Verbindungen. s-Dibrom-p-Xylol* und *s-Dibrom-o-Xylol* scheinen durch konz. H_2SO_4 in o-Dibrom-p-Xylol, resp. o-Dibrom-o-Xylol umgelagert zu werden.

Aus m-Xylol entstehen beim Chlorieren zwei Chlorxylole, das feste, F. 68,5°, K. 223—224°, giebt mit CH_3J u. Na Durol, ist also symmetrisch, das flüssige, K. 221,5°, liefert Prehnitol, ist also *o-Dichlor-m-xylol*. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 wird das s- zum Teil (12%) in das o-Dichlor-m-xylol umgelagert.

Mit H_2SO_4 entstehen Sulfosäuren, aus dem s-Dichlor-m-xylol eine o-Dichlor-m-xylolsulfosäure (Amid, Blättchen aus A., F. über 250°), aus dem o-Dichlor-m-xylol eine, in der die Sulfogruppe in o-, resp. p-Stelle zu den Methylen tritt (F. des Amids über 300°). Die Stelle der Sulfogruppen wurde durch Entchlorung der Kaliumsalze u. Darst. von Xylolsulfamiden geführt.

Dibrom-o-dichlor-m-xylol, $C_8H_6Br_2Cl_2$, Nädelchen aus Eg., F. 215°, kl. in A.; Dinitro-o-dichlor-m-xylol, $C_8H_6Cl_2(NO_2)_2$, blafsgelbe Nädelchen aus w. A., F. 155°; Dinitro-s-dichlor-m-xylol, $C_8H_6Cl_2(NO_2)_2$, Prismen aus Eg. oder A., F. 215°; Tetrachlor-m-xylol, $C_8H_6Cl_4$, Nädelchen aus Eg., F. 212°; Dichlor-o-xylol, $C_8H_8Cl_2$, Nadeln aus A., F. 73°. (B. **23**. 2318—21. 28/7. [18/7.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Albert Baur, *Künstlicher Moschus*. Vf. hat vor einigen Jahren beobachtet, dafs bei Behandlung von Isobutyltoluol mit einem Gemische von Salpetersäure u. Schwefelsäure ein krystallisiertes Prod. mit stark ausgeprägtem Moschusgeruche entsteht. Das Verfahren zur Herstellung des Präparates wurde patentiert, u. der künstliche Moschus wird thatsächlich von den chemischen Fabriken von Giromagny bei Belfort u. von Thann u. Mühlhausen dargestellt. Die wissenschaftliche Unters. des Präparates beschreibt Vf. in der vorliegenden Arbeit. Das nach der Methode von FRIEDEL u. CRAFTS dargestellte *Isobutyltoluol* besteht aus einem Gemenge des m-Derivates mit sehr wenig der p-Verb., von welcher man ersteres leicht durch fraktionierte Destillation befreien kann. Der reine Kohlenwasserstoff, den Vf. zur Nitrierung anwendet, sd. bei 185—187° (nicht korr.). Erhitzt man denselben mit seinem fünffachen Gewichte eines Gemenges rauchender Salpetersäure u. Schwefelsäure 24 Stdn. lang im Wasserbade, so erhält man ein Gemisch von Nitroprodd., welches hauptsächlich aus dem Trinitroprod. besteht. Durch Wiederholung derselben Behandlung erhält man letzteres rein. Es bildet weifse, bei 96—97° schm. Nadeln, unl. in W., l. in A., Ä. etc., Formel $C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_3$. Selbst sehr verd. Lsgg. der Substanz haben einen aufserordentlich starken Moschusgeruch, trotzdem dieselbe augenscheinlich von dem natürlichen Moschus verschieden ist, welcher ein stickstofffreies Harz darstellt. Überdies hat man in der Natur noch eine Nitroverbb. angetroffen. Der künstliche Moschus besitzt keine giftigen Eigenschaften. Kaninchen konnten subkutan mehrere Dezigramme u. mehrere Gramme durch den Magen erhalten, ohne krank zu werden. Das *Trinitroisobutyltoluol* bildet mit Naphtalin eine in weifsen Blättchen krystallisierende Verb. durch einfaches Eindampfen der alkoh. Lsgg. beider Körper. Dieselbe schm. bei 89—90°. Destilliert man sie mit Wasserdämpfen, so geht das Naphtalin über u. das Trinitroderivat bleibt zurück. Die Verb. enthält zwei Moleküle der Nitroverb. auf ein Molekül Naphtalin. Wie vorauszusehen, verhalten sich die Homologen des Isobutyltoluols wie letzteres u. geben ebenfalls Trinitroverbb. mit starkem Moschusgeruche. Das *Isobutyl-m-xylol* wird leicht nach

FRIEDEL u. CRAFTS durch Behandlung von m-Xylol mit Isobutylbromid bei Ggw. von Chloraluminium dargestellt. Es bildet eine farblose, bei 200—202° sd. Fl. Formel $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)$. Das daraus dargestellte Trinitroprod., $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_3$, bildet weiſse, bei 110° schm. Nadeln, die sich in bezug auf den Geruch von der Toluolverb. nicht unterscheiden. (Cr. **111**. 238—40. [28/7.*].) SACHSSE.

E. Uhlhorn, *Zur Kenntnis der Laurole.* Aus Japancampher entsteht bei der Destillation mit $ZnCl_2$ neben Bzl., Toluol, Xylol, Pseudocumol u. Cymol eine Fraktion, 180—190°, in der nach FITTIG Laurol, nämlich Propylxylol, enthalten ist. Gleicher Ansicht war REUTER; ARMSTRONG u. MILLER betrachten den KW-stoff als Dimethyläthylbzl., MONTGOLFIER sieht in ihm ein Isomeres des Cymols.

Vf. hat durch sorgfältiges Fraktionieren u. Sulfonieren etc. nachgewiesen, daſs die Fraktion 183—184,5 u. 188—190° hauptsächlich die beiden synthetischen *Äthylxylole* enthält (**90**. I. 859.). In der Fraktion 185—187° ist wahrscheinlich das synthetische *Äthylmetaxylol*, $C_6H_2(CH_3)^{1,3}(C_2H_5)^4$, enthalten. (B. **23**. 2346—49. 28/7. [18/7.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

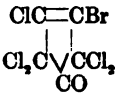
E. Uhlhorn, *Über Propylxylole.* Nach FITTIG ist Laurol ein Propylxylol. Vf. stellte zur Vergleichung einige Propylxylole synthetisch dar.

I. *Propyl-o-xylol*, aus Brom-o-xylol u. Propylbromid mit Na, K. 209°; $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 3^1/_2H_2O$, $Mg(C_{11}H_{15}SO_3)_2 + 5H_2O$, Blättchen, $C_{11}H_{15}SO_3Na + 3H_2O$, Prismen. II. *Propyl-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(C_3H_7)^2$, K. 206—207°, analog erhalten. III. *Propyl-p-xylol*, K. 206—207°. IV. *Isopropyl-m-xylol*, K. 194—195°. Propyl-m-xylolsulfosäure, $C_{11}H_{15}SO_3Na + 4^1/_2H_2O$, Nadeln, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 2H_2O$, Nadeln, $(C_{11}H_{15}SO_3)Mg + 5H_2O$, Blättchen; Propyl-p-xylolsulfosäure, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba$, Tafeln, $C_{11}H_{15}SO_3Na + 1^1/_2H_2O$, Nadeln, ll. in W., Isopropylpropylsulfosäure, $C_{11}H_{15}SO_3Na + 4H_2O$, Nadeln. Von einer Anzahl weiterer Derivate sind keine Analysen, nur Krystallformen u. FF. mitgeteilt:

	Propyl-o-xylol	Propyl-m-xylol	Propyl-p-xylol	Isopropyl-m-xylol
Sulfonsäure	Nadeln	Nadeln	Nadeln	Prismen
Sulfamid	Nadeln	Nadeln	Blättchen	Nadeln
	F. 123—124°	F. 102°	F. 124,5°	F. 163°
Sulfanilid	Nadeln	F. 180—182°	rhomb. Kryst.	Nadeln
	F. 213—214°		F. 215—216°	F. 207°
Trinitrokohlenwstoff	Nadeln	Nadeln	Nadeln	Nadeln
		F. 110°	F. 85°	F. 182°
Tribromkohlenwstoff	Nadeln	Nadeln	Nadeln	Nadeln
	F. 48°	F. 39°	F. 49°	F. 261°.

(B. **23**. 2349—51. 28/7. [18/7.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Th. Zincke u. **Fr. Küster**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Brenzkatechin und o-Amidophenol.* IV. (Forts. von **90**. I. 799). Die Vff. erweitern ihre l. c. gemachten Mitteilungen dahin, daſs aus der β-γ-Säure glatt das β-γ-Keton entsteht; bei der γ-γ-Säure zwar durch Halogen oder unterbromig-, resp. unterchlorigs. Na ebenfalls glatt das γ-γ-Keton — bei Anwendung von Br oder NaOBr allerdings nicht C_5Cl_6O, sondern C_5Cl_5BrO — bei Anwendung von CrO_3 als Oxydationsmittel jedoch neben dem γ-γ-Keton event. bis zur Hälfte eine Verb. $C_{10}H_2Cl_{10}O_2$ gebildet wird. Ausschluſs von W. drückt die Menge dieser Verb. herab. Merkwürdigerweise bildet Br oder NaOBr aus β-γ-Säure nicht das zugehörige, sondern das γ-γ-Keton C_5BrCl_5O, dem die Formel:



zukommen dürfte. Wahrscheinlich wird die β-γ-Säure zunächst umgelagert (vgl. l. c.).

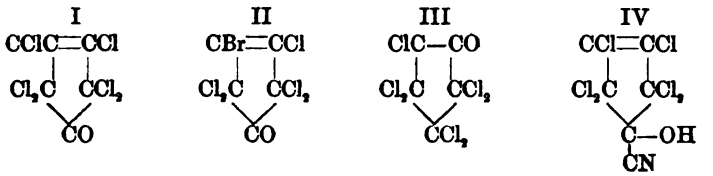
γ-γ-Hexachlorketo-R-pentan I, monokline Krystalle, F. 92°, $K_{740\cdot5}$ 235,5°, K_{75}. 148°, sehr flüchtig, sll. in Bzl., Chlf., Ä., l. in Eg., A., reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit alkoh. oder essigs. Anilinlsg., NH_3 bildet Pentachlorpentolsäureamid (s. u.), PCl_5, das Chlorid C_5Cl_8 (s. u.), HCN oder KCN, das Oxycyanid $C_5Cl_6OH.CN$.

γ-γ-Pentachlormonobromketo-R-pentan II, monosymmetrisch, 0,6093 : 1 : 0,75 765, $\beta = 64°57^1/_2'$, F. 102°, D_{15}. 2,159, ähnelt chemisch sehr der Hexachlorverb., Blausäure wirkt aber nicht ein. Dagegen giebt es mit NaOH Bromtetrachlorpentolsäure, $C_4BrCl_4.COOH$.

Über die Ketone C_5Cl_8O (s. a. a. O.).

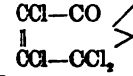
Während die β-γ-Säure sich fast völlig in γ-γ-Säure umwandeln läfst, ist dies bei den Ketonen nur teilweise der Fall, dagegen kann auch γ-γ-Keton teilweise in das β-γ-Keton übergeführt werden. Die Umwandlung erfolgt bei mehrstündigem Erhitzen auf 290—300°, das bei 31° schm. Keton wird schon bei 120° durch HCl u. MnO_2 umgewandelt. Die Erscheinungen erinnern an die bei den Hydrobenzoinchloriden, wo der Gleichgewichtszustand sich allerdings bei bedeutend niederer Temperatur einstellt.

PCl_5 bildet aus beiden Ketonen dasselbe *Oktochlor-R-penten*, dem die Formel III zukommen mufs:

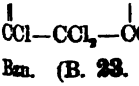


Prismen aus PAe., F. 41°, K. 283°, ll., sehr beständig.

CNH oder KCN wirkt, wie erwähnt, nur auf γ-γ-Keton unter Bild. des *γ-γ-Hexachlor-α-oxy-R-pentencyanids IV*, Nadeln aus h. Bzn., F. 120°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., h. Bzn., wl. in k. Bzn. Heifse, konz. HNO_3 (D. 1,4) l. ohne Zers., W. u. verd. HCl, ebenso Acetanhydrid spalten HCN ab, Acetylchlorid bildet bei 120—130° die Acetylverb. $C_5Cl_6OC_2H_3O.CN$, rhombische Prismen aus h. Bzn. oder Ä.-Bzn., F. 96 bis 97°. Es war nicht möglich, das Oxycyanid in eine Säure zu verwandeln. Die Cyangruppe wird nur durch konz. H_2SO_4 angegriffen, aber nur in die Amidgruppe verwandelt. Es entsteht unter gleichzeitigem Ersatze zweier Chloratome durch ein Atom Sauerstoff die Verb.:



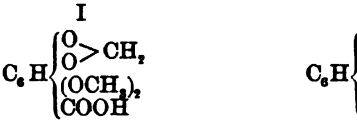
Nadeln aus Bzn., Ä., F. 198—200° unter Zers., swl. in Bzn., leichter in Bzl., sll. in A. u. Ä. Ammoniak greift beide Ketone an, das γ-γ-Keton liefert das Pentachlorpentolsäureamid, welches man aus der β-γ-Verb. erwartet. Diese dagegen giebt ein Derivat, welches kein Amid ist, sondern das Laktam oder Laktim einer δ-Amidosäure, also einen sechsgliedrigen Ring enthält. Das *Pentachlorpentolsäureamid*, $CCl_2:CCl.CCl:CCl.CONH_2$, bildet aus Ä., Bzn. rhomboedrische Krystalle, Tafeln aus h. Bzl., Bzn. F. 116°, ll. in Ä., Bzl., A., Alkali führt in Pentachlorpentolsäure über. Dieselbe Verb. wird aus deren Methylester durch NH_3 gewonnen. Für die Verb. aus dem β-γ-Keton halten die Vff. die Formel:



für wahrscheinlich, sie bildet Prismen aus Ä., Bzn., rhombische Blätter (F. 118°), aus h. Bzl., Nadeln (F. 127°), aus h. W., und aus alkoh. Salzsäure, ll. in A. u. Ä., weniger in Bzl., wl. in Bzn. (B. **23**. 2200—25. 28/7. [14/7.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Giacomo Ciamician u. **P. Silber**, *Über die Konstitution des Apiols und seiner Derivate*. I. Vor kurzem haben Vff. die Ähnlichkeit zwischen Apiol u. Safrol, Eu-

genol etc. betont (**90.** I. 1024). In Übereinstimmung mit dem vom Isosafrol etc. bekannten ist nun neben Apiolsäure I auch eine Apionilglyoxylsäure II als Oxydationsprod. des Isapiols durch $KMnO_4$ aufgefunden:



Apionilglyoxylsäure, $C_{11}H_{10}O_7$, Nadeln aus sd. W., l. in W., dadurch von Apiolsäure unterschieden, Ä., sd. Bzl. u. Eg., $C_{11}H_9O_7Ag$, Nd., l. in sd. W.

II. Isosafrol wird durch Na in alkoh. Lsg. zum Teil in Dihydrosafrol, zum Teil in m-Propylphenol verwandelt. Entsprechend verhält sich Isoapiol, man erhält Dihydroapiol u. Propyldimethoxyphenol. *Dihydroapiol*, $C_{12}H_{16}O_4$, F. 35°, K. 292°, l. in Ä., Bzl., PAe. u. A., mit konz. H_2SO_4 entsteht erst gelbe, dann rote Färbung; *Propyldimethoxyphenol*, $C_6H_2(OCH_3)_2(C_3H_7)OH$, fl., K_{26}. 168°, K_{760}. 277—278°, unl. in k. W., etwas l. in h. W., giebt mit $FeCl_3$ braune Fällung.

III. Ginsberg's Tribromisapiol (**88.** 1310) geht in alkoh. Lsg. bei 20stünd. Kochen in *Monobromapiol*, $C_{12}H_{13}BrO_4$, über, Nad. aus A., F. 51°, l. in A. u. Ä., unl. in W. Durch Zusatz von Br zu der auf —18° abgekühlten äther. Lsg. von Isapiol entstand *Isapioldibromid*, $C_{12}H_{14}O_4Br_2$, rhombische Täfelchen aus PAe., F. 75°.

IV. Vff. nehmen bekanntlich als Kern des Apiols ein von ihnen Apionol genanntes Tetroxybenzol (**89.** I. 285 u. II. 589) an. Dasselbe konnte weder mit dem symmetrischen (**88.** 1381), noch mit dem unsymmetrischen (**88.** 402) identisch sein, mufs also die benachbarte Verb. darstellen. Der Nachweis hierfür, bez. für die o-Stellung der nicht hydroxylierten Wasserstoffatome wird, wie folgt, geliefert. Das Apion [Dimethylmethylenapionol, $C_6H_2(OCH_3)_2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\right)$], giebt ein Dinitroapion (**90.** II. 589), welches zu Diamidoapion, $C_9H_{12}N_2O_4$, Prismen aus Ä., reduziert wird. Diese Verb. giebt ein Tetracetylderivat, $C_{17}H_{20}N_2O_8$, Nadeln aus h. A., F. 133°, unl. in W., u. verbindet sich leicht mit Diacetyl u. Benzil zu den Azinen $C_{12}H_{14}N_2O_4$, Nadeln aus sd. W., F. 176°, u. $C_{28}H_{18}N_2O_4$, gelbl. Nadeln aus A., F. 222°. *Dinitrotetramethylapionol* erhielten die Vff. durch Nitrieren der Eg.-Lsg. des Tetramethylapionols (1 : 10) mit 15 ccm auf —18° abgekühlte HNO_3 (D. 1,52), $C_{10}H_{12}O_8$, gelbe Krystalle aus A., F. 92°, l. in A., Ä., Eg., unl. in W.

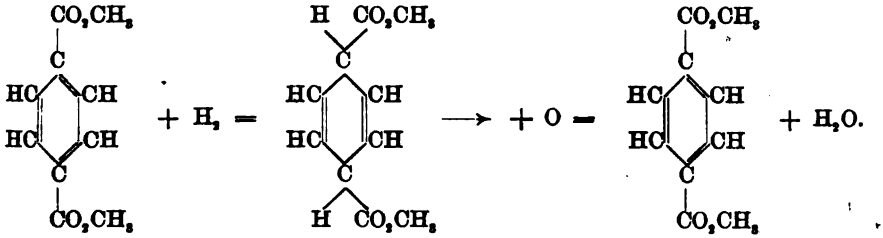
V. Apiol ist bis jetzt erkannt als Dimethylmethylenäther eines benachbarten Allyltetroxybenzols. Aufzuklären bleibt, welche Hydroxylgruppen den Methylenäther bilden. (B. **23.** 2283—95. 28/7. [14/7.] Bologna. Univ.-Lab.) Wagner.

W. Knebel, *Über Abkömmlinge des Salols.* Salpetersäure wirkt auf den salicylsauren Phenyläther (Salol) so ein, dafs zunächst Wasserstoffatome des Oxyphenyls nitriert werden, und erhielt Vf. folgende Prodd.: 1) Mononitrosalol, $C_6H_3(NO_2)(OH).CO_2C_6H_5$, (F. 150°, seideglzd. Nadeln), erhalten durch tropfenweises Hinzufügen von HNO_3 zur warmen Eg.-Lsg. von Salol oder besser durch Zutropfen von HNO_3 (D. 1,5) zu trockenem Salol; liefert durch Verseifen (α-)m-Nitrosalicylsäure (F. 222°) und Phenol, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak Nitrosalicylsäureamid, $C_6H_3(NO_2)(OH).CONH_2$. 2) Dinitrosalol $C_6H_2(NO_2)_2(OH).CO_2C_6H_5$, (F. 183°, Nadeln, l. in Eg., wl. in A.), erhalten aus Salol in Eg.-Lsg. und HNO_3 (D. 1,52) (Wasserbad) oder durch Zusetzen von Salol zu erhitzter HNO_3 (D. 1,4); liefert Dinitrosalicylsäure (F. 172°). 3) Trinitrosalol, $C_6H_2(NO_2)_2(OH).CO_2.C_6H_4(NO_2)$, (F. 100°, silberglzd. Blättchen, ll. in A.), erhalten durch Zusatz von Salol zu HNO_3 (D. 1,52). (Jpr. [2]. **42.** 158. 12/7. [Juli]. Leipzig. Lab. d. Prof. E. v. Meyer.) Wachter.

J. T. Carrick, *Über ein Produkt der Kondensation von Cyanessigäther und*

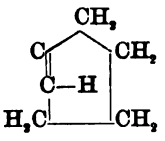
Benzaldehyd. Nach den von CLAISEN u. a. studierten Kondensationen war bei Einw. von Benzaldehyd auf Cyanessigäther nach der Gleichung: $C_6H_5.CHO+CH_2CN.CO_2C_2H_5 = H_2O+C_6H_5.CH:C.CN.CO_2C_2H_5$ α-Cyanzimmtsäureäther als Prod. zu erwarten. Ein Körper, $C_{12}H_{11}NO_2$ (Krystalle aus primär entstandenem Öl), bildet sich in der That sowohl bei gew. Temp. und Ggw. minimaler Mengen von Natriumäthylat in alkoh. Lsg., als auch beim Erhitzen der beiden Agenzien mit Essigsäureanhydrid, das Verhalten dieses Kondensationsprod. entspricht aber nicht der erwarteten Konstitution. Es addiert weder Wasserstoff, noch Brom, wird von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure schwierig angegriffen, liefert mit starker Salzsäure beim Erhitzen (150°) CO_2 und Benzaldehyd. Wss. Alkali spaltet Benzaldehyd, dann Ammoniak, nicht aber Malonsäure ab. Alkohol. Methylamin liefert Methylimid $(C_{20}H_{12}N_2O_2)_2NCH_3$. Wss. Ammoniak löst sowohl das ölige, als auch das feste Kondensationsprod. teilweise, aus welcher Lsg. Säuren eine stickstoffhaltige Säure abscheiden, welche näher untersucht werden soll. Bemerkt sei noch, daſs das ölige Prod. allmählich von selbst, sofort aber durch Dest. in den krystallin. Körper übergeht. (Jpr. [2.] **42**. 159—60. 12/7. [Juli.] Leipzig. Chem. Lab. v. Prof. E. v. Meyer.) WACHTER.

Adolf Baeyer, *Über die Konstitution des Benzols.* 5. Abhandlung. *Über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure* (S. **88**. 713. 740. 831. 1156; **89**. II. 31. 33; **90**. I. 638; II. 237). Die aus Phtalsäure durch Natriumamalgam gewonnenen Hydrophtalsäuren verhalten sich in Übereinstimmung mit den Hydroterephtalsäuren wie ungesättigte Säuren der Fettreihe, u. muſs daher die Theorie der Phtalsäurederivate nach denselben Prinzipien wie die der Hydroterephtalsäuren entwickelt werden. In vorliegender Abhandlung wird vom Verfasser hinsichtlich der Benzoltheorie nur die Prismenformel besprochen, und sonst auf die Festrede zur Kekuléfeier (B. **23**. 1272) verwiesen. Hinsichtlich der Erklärung der Vorgänge bei der Substitution wird hierbei nachgetragen, daſs die Richtigkeit der Ansicht, die Substitution beruhe auf Addition, durch den Nachweis von o- u. p-Additionsprodukten, welche durch Abspaltung zweier in o- oder p-Stellung befindlichen einwertigen Gruppen wieder Benzol oder ein Benzolderivat regenerieren, bewiesen wurde. Ein solches Beispiel der p-Addition ist der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäureäther, der durch Erwärmen den Terephtalsäureäther zurückbildet:

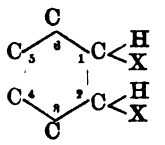


Die zentrische Formel macht ohne weiteres o- und p-Addition, und o- u. p-Abspaltung verständlich, die KEKULÉ'sche Formel ebenfalls nach den bei der Meconsäure vom Vf. und RUPE (**90**. I. 638) gemachten Beobachtungen. Hinsichtlich der Hydroterephtalsäuren beträgt die Anzahl unter der Annahme nur einfacher und doppelter Bindungen und dem Ausschluſs von p-Bindungen, wie schon früher erwähnt, 10, und könnte die Zahl der geometrisch isomeren Formen aus folgenden Gründen vergröſsert werden: 1. Durch die Enantiomorphie. Schreibt man die doppelten Bindungen einmal rechts herum u. einmal links herum, so führen die geometrischen Formen nur zu Spiegelbildern, welche so lange auſser acht bleiben können, als sie nicht bekannt sind. Hemiëdrische Flächen, welche eine erfolgte Spaltung andeuten, konnten von MUTHMANN niemals beobachtet werden, u. bleibt so die

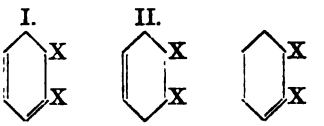
Anzahl der möglichen Hydroterephtalsäuren auf 10 beschränkt. 2. Durch die Stellung der Ebene der doppelten Bindung gegen die Ringebene, wenn diese Ebene in der letzteren liegt oder mit derselben einen Winkel macht, der von 90° abweicht. Es müßte dann von der Δ^1 Tetrahydrosäure eine geometrische Isomerie von der fumaroïden u. maleïnoiden Hexahydroterephtalsäure ähnlichem Charakter existieren, was nicht beobachtet ist. Vf. schließt demnach, daß die Richtung der Valenz an dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom in der Ringebene liegt, so daß die Δ^1 Tetrahydrosäure kein geometrisches Isomeres besitzen kann. Dieses bestätigt auch die Annahme, daß die Atome sich so gruppieren, daß die Ablenkung ihrer Valenzrichtungen ein Minimum ist, oder eine möglichst geringe Spannung stattfindet. 3. Durch die Ringschließung zwischen nicht korrespondierenden Valenzen zweier doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, so daß durch Verwendung der Valenzen einer doppelten Bindung, welche in der Fumarsäure mit den Carboxylen verbunden sind, folgendes Tetrahydrobenzol entstehen könnte:



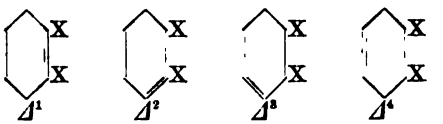
wofür das Experiment keine Anhaltspunkte gab. 4. Durch die Konfiguration des Hexamethylenringes, wobei angenommen wird, daß die 6 Kohlenstoffatome in einer Ebene, und je 6 Wasserstoffatome in zwei gleichweit entfernten parallelen Ebenen liegen, u. daß jedes der 12 Wasserstoffatome dieselbe Stellung den übrigen 17 Atomen gegenüber einnimmt. Für diese Annahme spricht das Vorhandensein nur einer Hexahydrobenzoësäure. — Die *Hydrophtalsäuren*: Nach den bei den Hydroterephtalsäuren aufgestellten Prinzipien giebt es mit Ausschluß der enantiomorphen Formen im ganzen 15 Hydrophtalsäuren, von welchen 7 dargestellt worden sind, nämlich: a. *Dihydrosäuren*: möglich: 6 stellungs-, 1 geometrisch-isomere; bekannt 1. b. *Tetrahydrosäuren*: möglich: 4 stellungs-, 2 geometrisch-isomere; bekannt 4 stellungsisomere. c. *Hexahydrosäuren*: möglich: 2 geometrisch-isomere; bekannt 2. Hinsichtlich der Bezeichnung der Säuren gelten die früher gebrauchten Formeln, und wird die Formel der Hexahydrosäure:



zu Grunde gelegt. 1. *Dihydrophtalsäure* (H. Astié), $C_8H_8O_4$, vermutlich von der Formel (I.), da sie wie die Hydroterephtalsäuren mit zwei benachbarten doppelten Bindungen 2 At. Brom addiert, in der Kälte nicht, in der Wärme aber in mindestens zwei Tetrahydrosäuren (II u. III) durch Natriumamalgam übergeführt und von Permanganat momentan zerstört wird.



(F. 215°, asymmetrische Krystalle aus W.), erhalten durch Einw. von Natriumamalgam (1500 g 3%ig.) auf mit krystall. Soda (120 g) und W. (420 g) gelöstes Phtalsäureanhydrid (60 g) und zeitweiliges Sättigen mit CO_2. Die Dihydrophtalsäure ist sehr viel schwerer l. in W. als die Phtalsäure, ist sehr stabil, liefert mit Acetylchlorid kein Anhydrid, (wodurch sie sich von der Phtalsäure u. den anderen bekannten Hydrophtalsäuren trennen läßt), giebt sehr schwer mit den Alkalien neutrale Salze, mit Salzsäure u. A. den *Dimethyläther*, $C_6H_8(CO_2CH_3)_2$ (K. ca. 250°). — 2. *Tetrahydrophtalsäuren*:



a. *Δ^3-Tetrahydrophtalsäure* (F. 215°, Prismen, bei 10° in 114 Tln. k. W. l.), erhalten als Hauptprodukt beim Kochen von Phtalsäure oder Dihydrophtalsäurelsg. mit Natriumamalgam, am besten, wie bei allen Tetrahydrophtalsäuren, nach Neutralisation der Säure mit Soda und unter Anwendung kleiner Menge (ca. 5 g Säure). Die Trennung von der

noch gebildeten Δ^4-Säure beruht darauf, daſs die Δ^2-Säure schon in der Kälte von Acetylchlorid in *Anhydrid* (F. 78—79°, Prismen, ll. in Ä.) verwandelt u. aufgelöst wird, während die Δ^4-Säure unangegriffen bleibt. Die Δ^2-Säure gleicht der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure (ähnl. Konstitution), ist beim Kochen mit Natronlauge ebenfalls stabil, addiert Brom u. Bromwasserstoff, wird durch Permanganat momentan zerstört. Das Anhydrid (F. 78—79°) lagert sich beim Erwärmen in die isomere Δ^1-Tetrahydrosäure um. b. Δ^1-*Tetrahydrophtalsäure* (F. 120° unter Wasserabspaltung, monosymmetrische Krystalle, resp. Blättchen aus W.), erhalten durch Erhitzen (220—230°) der Δ^3-Tetrahydrosäure (50 g), Lösen der Schmelze in h. W., Eindampfen (Rückstand 42 g), Behandeln des Rückstandes mit Ä. u. konz. K_2CO_3-Lsg., wobei das Anhydrid der Δ^1-Säure in die äth. Lsg. geht und in Tafeln (F. 74°) gewonnen wird. Die Δ^1-Säure ist identisch mit der vom Vf. früher durch trockene Dest. der Hydropyromellithsäure erhaltenen Säure, geht im feuchten Zustande schon bei Wasserbadtemperatur (Unterschied von den Isomeren) in das Anhydrid über, wird durch Natriumamalgam verhältnismäſsig leicht reduziert (doppelte Bindung zwischen den beiden mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatomen), liefert in wss. Lsg. mit Brom die Brommalophtalsäure (A. **166**.), bei der Oxydation mit Permanganat neben etwas Oxalsäure reichlich *Adipinsäure* (Beweis für die Stellung der doppelten Bindung), wird beim Einkochen mit Kalilauge in die Δ^2-Säure umgelagert.

Da nun analog die Citrakonsäure durch Erhitzen mit W. in Itakonsäure übergeht, so entspricht erstere der Δ^1- u. letztere der Δ^2-Tetrahydrophtalsäure:

$H-C.CO_2H$	H_2-C-CO_2H
$CH_3-C.CO_2H$	$H_2C=C-CO_2H$
Citrakonsäure	Itakonsäure.

c. Δ^4-*Tetrahydrophtalsäure* (F. 215—218°, Blättchen aus W.), erhalten durch Behandeln der rohen, durch Kochen der Dihydrosäure mit Natriumamalgam gewonnenen Tetrahydrosäure mit Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sie nicht in Anhydrid verwandelt u. nicht gelöst wird. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht das *Anhydrid* (140°). Die FF. der Δ^4-Säure u. des Anhydrids fallen mit den FF. der fumaroïden Hexahydrophtalsäure zusammen (daher Abkömmling der letzteren); auſserdem spricht für die Formel die Unveränderlichkeit beim Kochen mit Natronlauge (s. Hydroterephtalsäuren). d. Δ^3-*Tetrahydrophtalsäure* (F. 174°, Nadeln aus W.), erhalten durch Erhitzen (210—220°, $2^1/_2$ Stdn.) des Δ^4-Tetrahydrophtalsäureanhydrids (F. 140°) u. Kochen des gewonnenen Öles mit W. Kurzes Erwärmen mit Natronlauge lagert die Säure um, so daſs die maleïnoide Δ^3-Säure vorliegt. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht ein Gemenge von fumaroider Δ^4-Tetrahydrosäure u. Δ^3-Tetrahydrosäure, wie beim Kochen der Phtalsäure u. der Dihydrophtalsäure mit Natriumamalgam (s. o.). Die labile, in der Δ^3-Stellung befindliche doppelte Bindung wandert daher nach zwei entgegengesetzten Richtungen. 3. *Hexahydrophtalsäuren:* a. *Fumaroide Säure*, $C_8H_{12}O_4$ (F. 215°, Blättchen aus W., monosymmetrische Nadeln aus Aceton), erhalten durch Reduktion des Dihydrobromids der Dihydrophtalsäure oder des Hydrobromides der rohen Tetrahydrophtalsäure mit Eg. u. Zinkstaub, oder besser mit Natriumamalgam, l. in 434 Tln. W. von 20°, giebt mit Acetylchlorid ein Anhydrid (F. 140°), welches sich beim längeren Erhitzen in das Anhydrid (F. 32°) der maleïnoiden Säure umwandelt; verändert sich beim Erhitzen mit Salzsäure nicht, liefert den *Dimethyläther*, $C_8H_{10}O_4(CH_3)_2$ (F. 33°, Krystalle, ll. in Lg.); b. *maleïnoide Hexahydrophtalsäure*, $C_8H_{12}O_4$ (F. 192° unter Übergang in das Anhydrid, F. 32°; kurze vierseitige Prismen aus W.), erhalten durch Erhitzen (210—220°, 7—8 Stdn.) des Anhydrids (F. 140°) der fumaroiden Säure u. Reinigung des Prod. durch Lösen in W., Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit Soda, Permanganat, Disulfit, verd. Schwefelsäure u. Ausäthern; verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in

die fumaroide Säure. Bei den Hexahydrophtalsäuren ist, wie bei den Hexahydroterephtalsäuren die schwerer l. u. höher schm. Form gegen Salzsäure beständig, während die leichter l. u. niedriger schm. Säure beim Erhitzen mit Salzsäure in die andere Form übergeführt wird. Ähnliches wurde vom Vf. bei der Hexahydromellithsäure beobachtet. Die Carboxyle der gegen HCl unbeständigen Formen dieser Hexahydrocarbonsäuren liegen auf der einen Seite des Ringes. Betrachtet man nämlich die Modelle der beiden isomeren Hexahydrophtalsäuren von der Seite, so erscheint die Gruppe $CH(CO_2H)—CH(CO_2H)$, auf welche es hier ankommt, folgendermaßen geordnet:

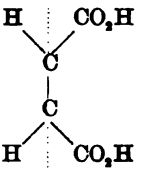


Fig. 1.

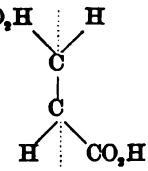
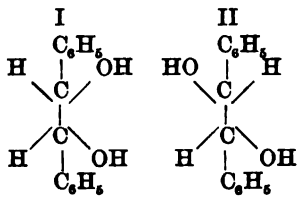


Fig. 2.

Bei Fig. 1 stehen die beiden Carboxyle auf der einen Seite des Ringes (maleïnoide oder *I*cis Form), bei Fig. 2 auf verschiedenen Seiten (fumaroide oder *I*cis trans Form). Die leichter l. Säure ist nach Fig. 1 konstruiert, da sie wegen der korrespondierenden Stellung (Wislicenus) der Carboxyle leichter ein Anhydrid bildet, u. demgemäß enthält die schwerer l. Säure die Carboxyle auf beiden Seiten, cistrans-Form, des Ringes. Wegen der wenn auch nicht so leichten Bild. eines Anhydrides der fumaroiden Säure muß man entweder annehmen, daß eine Anhydridbildung trotz der nicht korrespondierenden Stellung möglich ist, oder daß vorher eine Drehung der Atome des Ringes bis zur korrespondierenden Lage der Carboxyle eintritt. Die größere Spannung im fumaroiden Anhydrid dokumentiert sich durch den Übergang in die maleïnoide Form beim Erhitzen. Die o-Stellung der Carboxyle in der Hexahydrophtalsäure, welche u. a. dadurch bewiesen ist, daß nur eine Hexahydrosäure ein Anhydrid giebt, ist ein neuer Beweis der Unrichtigkeit der Prismenformel, da die Carboxyle nach der letzteren die m- oder die p-Stellung einnehmen müßten. Daß die Fumarsäure kein Anhydrid giebt, erklärt sich aus den räumlichen Verhältnissen, indem die Richtungen der Valenzen, welche die Carboxyle binden, einen Winkel von 180° miteinander bilden, während dieser Winkel bei der fumaroiden Hexahydrophtalsäure ca. 109° beträgt. Demgemäß ergiebt sich für die o-Dicarbonsäuren des Trimethylens, Tetramethylens u. Pentamethylens folgendes. Da die Richtungen der betreffenden Valenzen in den fumaroiden Säuren immer kleinere Winkel bilden, so kann man voraussagen, daß die fumaroide o-Dicarbonsäure des Trimethylens kein Anhydrid giebt etc., was mit den Beobachtungen übereinstimmt. Die beiden geometrisch isomeren Hexahydrophtalsäuren verhalten sich zu einander, wie die beiden ç-Dimethylbernsteinsäuren, was leicht zu erklären ist, wenn es gelingt, nachzuweisen, daß auch bei der einen Form der Dimethylbernsteinsäure die Carboxylgruppen in korrespondierender, bei der anderen dagegen in nicht korrespondierender Stellung stehen. Die Wislicenus'sche Theorie führt nicht zu diesem Ergebnisse u. müßte event. eine kleine Änderung erleiden. Daß die Methylgruppe ein anderes Methyl stärker anziehen soll als das Carboxyl, läßt sich durch die Annahme



erklären, daß die Bindung der beiden Methylgruppen im Äthan größer ist, als diejenige von Methyl mit Carboxyl in der Essigsäure, wozu noch die Hypothese kommt, daß die Fernewirkung (innermolekulare Attraktion von Wislicenus) eine Kraft ist, die der chemischen Affinität bei direkter Bindung ähnlich ist. Dieses Prinzip, zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der beiden geometrisch isomeren Hydrobenzoine angewendet, ergiebt nebenstehende Formeln Die meist begünstigste Stellung bei Phenyl mit Phenyl korrespondierendem Isohydrobenzoin I liefert mehr Anhydrid, als das Hydrobenzoin (fumaroid) II etc., u. scheint die Theorie der Hydro-

benzoine mit der der Dimethylbernsteinsäure übereinzustimmen und durch die oben gemachte Hypothese erklärt zu werden. (A. **258**. 145—219. 23/6. [21/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

A. Michaelis u. **J. Rabinerson**, *Über einige aromatische Quecksilberverbindungen.* Wie Quecksilberdiphenyl läfst sich nach MICHAELIS u. SCHENK (**88**. 784) auch Quecksilberdimethylanilin aus Bromdimethylanilin u. Na-Amalgam erhalten. Neben einigen Derivaten beschreiben Vff. auch das aus p-Bromanisol entstehende p-Quecksilberdianisyl und einige seiner Derivate.

Quecksilberdimethylanilinchlorid, $HgCl.C_6H_4N(CH_3)_2$, durch Mischen alkoh. Lsgg. von Quecksilberdimethylanilin u. $HgCl_2$, Blättchen, kl. in A., besser in Bzl. u. besonders in Chlf., F. 225° unter Zers.; *Quecksilberdimethylanilinbromid*, $HgBr.C_6H_4N(CH_3)_2$, F. 226°; *Quecksilberdimethylanilinjodid*, $HgJ.C_6H_4N(CH_3)_2$, Blättchen, F. 195° unter Zers.; ein Acetat ist nicht darstellbar; *p-Quecksilberdianisyl*, $Hg(C_6H_4O.CH_3)_2$, Nadeln, F. 202°, wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl., in Chlf., wl. in A., $HgCl.C_6H_4O.CH_3$, Blättchen, F. 239°, ll. in h. Bzl., besser in Chlf., wl. in A.; $HgBr.C_6H_4O.CH_3$, F. 187°; $HgJ.C_6H_4O.CH_3$, Blättchen, F. 227°; Acetat, $Hg(OC_2H_3O)(C_6H_4O.CH_3)$, Nadeln aus A., F. 176,5°, wl. in h. W.; *Quecksilberanisyloxyd*, $(C_6H_4O.CH_3.Hg)_2O$, Nädelchen aus w. A., F. 177°, swl. in W., ll. in A. u. h. wss. Na_2CO_3, sehr reaktionsfähig, entsteht aus den Halogenverbindungen durch h. Na_2CO_3-Lsg. (B. **23**. 2342—46. 28/7. [17/7.] Aachen. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

H. G. Söderbaum, *Derivate des o-Amidobenzylalkohols III.* Da Benzoylenharnstoff, dessen Bildung durch Oxydation von Phendihydromiazin Vf. (**90**. I. 260) als Beweis für die Struktur der aus o-Amidobenzylalkohol entstehenden Produkte betrachtete, nicht durch den F. identifiziert werden kann, hat er Phenmethyldihydromiazin durch CrO_3 in Eg.-Lsg. oxydiert u. γ-Methylbenzoylenharnstoff erhalten. (Phenmethyldiacimiazin.) Oxydiert man die Phendihydromiazine mit Chamäleonlösung, so entstehen ebenfalls nach:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.R\\NH-CS\end{matrix} + HO = 2C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.R\\NH-CO\end{matrix} + SO_2 + SO_3 + 2H_2O$$

Phendiacimiazine.

Phenäthyldiacimiazin, $C_{10}H_{10}N_2O_2$, Nadeln aus A., F. 195°, l. in A., unl. in W., l. in alkoh. KHO mit blauvioletter Fluoreszenz; Phenmethyldiacimiazin ist bereits von ABT (**89**. I. 380) als γ-Methylbenzoylenharnstoff beschrieben. (B. **23**. 2183—87. 28/7. [9/7.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. G. Söderbaum u. **O. Widman**, *Über Phenyl- und p-Tolyl-o-benzylendiamin*, LELLMANN u. STICKEL haben (B. **19**. 1604) mitgeteilt, daſs Phenmiazine entstehen durch Reduktion von benzoyliertem u. acetyliertem o-Nitrobenzyl-p-toluidin nach:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2.N<\begin{matrix}R\\C_7H_7\end{matrix}\end{matrix} + 6H = C_6H_4<\begin{matrix}N=C.R\\CH_2-NC_7H_7\end{matrix} + 3H_2O.$$

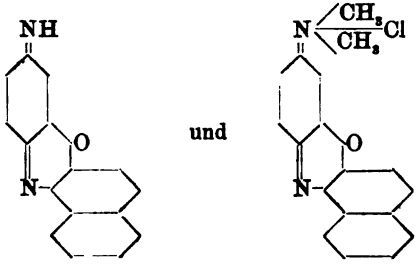
Diese Verbb. entstanden also durch spontane Wasserabspaltung aus benzoyliertem u. acetyliertem o-Amidobenzylanilid, während das acetylierte o-Amidobenzylamin nicht kondensiert werden kann (GABRIEL **87**. 1105. 1497). Die Verbb. von LELLMANN u. STICKEL sind aber thatsächlich nur die Amidoverbindungen, also o-Amidobenzylacetanilid u. Amidobenzylbenzoylanilid.

o-Amidobenzyl-p-toluidin, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$, durch Reduktion der Nitroverb. mit Zn u. Eg., Blätter aus A., Nadeln aus Lg., Bzl., F. 80,5°, ll. in A., Bzl., Chlf., kl. in Lg., *Acetamidobenzylacet-p-toluid*, $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\CH_2.N(COCH_3).C_7H_7\end{matrix}$,

Tafeln aus h. A., F. 185—186°, wl. in h. A. u. Ä. Das Monacetat wird durch Reduktion von o-Nitrobenzylacet-p-toluid mit Zn u. HCl in der Kälte erhalten, $C_{16}H_{18}N_2O$, rhomboëdrische Krystalle aus A., F. 99°, sll. in k. Bzl., A., weniger in Lg., u. wird durch rauchende HCl im Wasserbade verseift. LELLMANN reduzierte mit Sn u. HCl, wodurch bereits Verseifung erfolgt.

o-Amidobenzylanilin, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$, aus Nitrobenzylchlorid u. Anilin, Nadeln aus A. oder Bzl., F. 81—82°; *o-Amidobenzylbenzoylanilid*, $NH_2.C_6H_4.CH_2(NCO.C_6H_5).C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 115°, durch Reduktion von o-Nitrobenzylbenzoylanilid mit Zn und HCl; mit Acetanhydrid entsteht *Acetamidobenzylbenzoylanilid*, $C_2H_3O.NH.C_6H_4.CH_2.N(C_6H_5CO).C_6H_5$, Krystalle aus A., F. 164—165°, ll. in w. A. (B. **23**. 2187—95. 28/7. [9/7.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto N. Witt, *Über die Cyanamine, eine neue Gruppe von Farbstoffen.* (Vorl. Mitteil.) MELDOLA hat 1879 aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat u. β-Naphtol einen Farbstoff — Neublau, Naphtylenblau, Echtblau, Baumwollblau — erhalten, NIETZKI **88**. 971 einen analogen aus Chinondichlorimid u. β-Naphtol. Letzterer faſst diese Farbstoffe als substituierte Chinonimide:



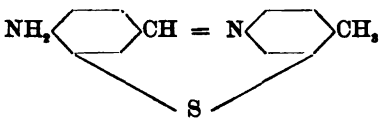
auf. Die Farbstoffe sind Tagblaus, d. h. erscheinen bei künstlicher Beleuchtung anders, nämlich fast braunrot gefärbt, MELDOLA's Blau scheint auch nicht einheitlich zu sein. Erwärmt man die freien Basen, so werden sie unl. in Ä. u. liefern mit Säuren Farbstoffe, welche eine dem Methylenblau ähnliche Nuance haben u. Nachtblaus sind. Vf. nennt sie *Cyanamine*. Aus MELDOLA's Blau gewinnt man ein Cyanamin, schwarzbraune Blättchen aus Chlf., kl. in A., Ä., Bzl., nicht in sd. Xylol, zll. in Chlf., für welches Vf. die Formel $C_{26}H_{26}N_4O_2$ annimmt. Das Chlorhydrat entspricht der Formel $C_{26}H_{26}N_2OCl_2$. In der Verb. würden 2 Mol. Nitrosodimethylanilin mit einem Molekül Naphtol so unter Austritt zweier Wassermoleküle zusammengetreten sein, daſs in der Verb. sowohl die Dimethylamido-, als die Dimethylammoniumgruppe enthalten ist. (B. **23**. 2247—52. 28/7. [17/7.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

E. Trautmann, *Die schwefelhaltigen Farbstoffe der Gruppe des Primulins.* Das Primulin ist von GREEN zuerst dargestellt worden (**88**. 698). Durch Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel entsteht das *Dehydrothiotoluidin* $C_{14}H_{12}N_2S$ nach der Gleichung:

$$2C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} + 4S = C_{14}H_{12}N_2S + 3H_2S.$$

Dasselbe enthält nur eine Amidogruppe u. GREEN giebt ihm die Formel I. Indessen haben die Verss. von GATTERMANN u. PFITZINGER (**89**. II. 74) gezeigt, daſs dem Körper die Formel II zukommt. Behandelt man ihm bei 150—200° mit Methyl-

I



II

$$CH_3C_6H_3{<}^{N}_{S}{>}C{-}C_6H_4NH_2.$$

alkohol und HCl oder HJ, so entstehen die Salze der Ammonbase, CH_3.

$C_6H_3<^{N}_{S}>C—C_6H_4N(CH_3)_2OH$; das Chlorid ist als ein dem Auramin ähnlichen Farbstoff unter dem Namen *Thioflavin* in den Handel gekommen. Erhitzt man Thiotoluidin oder Dehydrothiotoluidin mit Schwefel, so entsteht die Base des *Primulins*, welche auch durch Erhitzen von 2 Mol. p-Toluidin mit 4—5 Atomen Schwefel direkt gewonnen wird; die Konstitution derselben ist noch nicht festgeltellt. Dieselbe wird durch Behandlung mit rauch. H_2SO_4 in eine Monosulfosäure verwandelt, deren Natriumsalz das *Primulin* ist. Von den Homologen des p-Toluidins liefern m-Xylidin u. Pseudocumidin ganz ähnliche Farbstoffe (Anschütz u. Scultz **89.** I. 425). Durch Vereinigung des Dehydrothioxylidins mit α-Naphtol-α-sulfosäure wird der *„Erika"* genannte Farbstoff gewonnen. Das *Thiazolgelb* ist das Natriumsalz der Amidoazodehydrothiotoluidinsulfosäure; es färbt die ungebeizte Faser grüngelb uud läfst sich auf der Faser nicht diazotieren. (Msc. [4.] **4.** 811—20. Mühlhausen.) Bodl.

William J. Comstock, *Über die Alkylierung des Formanilids* (vgl. Tafel **90.** II. 101). Vf. beobachtete, dafs aus Formanilid ein in Ä. leicht mit J reagierendes Ag-Salz entsteht. Dieses Ag-Salz giebt mit CH_3J, wie gewöhnlich die Silbersalze, einen Sauerstoffäther, $C_6H_5.N = C<^{OCH_3}_{H}$. Aus Succinimidsilber scheint nicht Äthylsuccinimid, sondern der Äther $C_3H_4<^{CO}_{C}>N.OCH_3$ zu entstehen. Weitere Mitteilung wird in Aussicht gestellt. (Dafs die Ag-Salze tautomerer Verbb. meist Sauerstoffäther liefern, hat Goldschmidt bereits hervorgehoben u. benutzt **90.** I. 268 und nächstes Ref.) (B. **23.** 2274—76. 28/7. [12/7.] New-Haven. Conn. Sheffield. Laboratorium.) Wagner.

Heinrich Goldschmidt, *Untersuchungen über die isomeren Oxime.* (II. Mitteil. vgl. **90.** I. 268.) Vf. hat früher gezeigt, dafs Benzaldoxim und Isobenzaldoxim je einen Phenylcarbaminsäureester liefern, u. daraus auf die Strukturgleichheit der beiden Oxime geschlossen. Nunmehr ist es ihm gelungen, diesen Beweis zu vervollständigen, er hat aus den beiden Oximen des Anisaldehyds je einen Sauerstoffäther, $C_6H_4(OCH_3).CHNOR$, dargestellt. Daneben existiert als tautomere Form der Stickstoffäther, $C_6H_4(OCH_3).CHN.R$ (O). Auch beim m-Nitrobenzaldoxim existieren zwei Methylsauerstoffäther. Im Cuminaldoxim wurde die Existenz eines Isooxims nachgewiesen.

Die Isomerie der strukturgleich anzunehmenden isomeren Oxime ist nach Hantzsch u. Werner (**90.** I. 370) im Sinne der Formeln:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}X.CH\\ HO\dot{N}\end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix}X.CH\\ \dot{N}OH\end{matrix}$$

zu erklären. Vf. glaubt, dafs Formel II den Isooximen entspricht, weil deren Carbanilidoverbindungen leichter in Nitrile, CO_2, W. u. Diphenylharnstoff übergehen als die normalen Verbb., und deshalb in den Isooximen Wasserstoff und der Rest $-CO.NH.C_6H_5$ näher zusammenstehen mufs.

Anisaldoximmethyläther, $C_9H_{11}NO_2$, Täfelchen aus PAe., F. 43°, K_{244}. 246°, sll. in A., Ä., Bzl., weniger in Lg.; Isoanisaldoxim (Beckmann S. 145) kann auch durch kurzes Erhitzen über seinen F. in Anisaldoxim verwandelt werden. Die Methylierung des Isoxims wurde mit Hilfe des Silbersalzes bewirkt, so entstand ein Sauerstoffäther als Öl, der durch Salzsäure in bei 43° schmelzenden Anisaldoximäthers verwandelt wird. Methyliert man mit CH_3J u. $NaOCH_3$ in methylalkoholischer Lsg., so entsteht ebenfalls dieses Öl. Es siedet bei 245°, wobei es sich manchmal, wahrscheinlich unter dem Einflusse geringer Mengen von Jod umlagert. Zur Darst. gieſst man das Reaktionsprodukt in W., extrahiert mit Ä. u. destilliert zur Trennung vom nicht

flüchtigen Stickstoffäther mit Wasserdampf. Bei der Benzylierung der Anisaldoxime wurden die (**90**. II. 145) von BECKMANN beschriebenen Ä. erhalten.

Iso-m-nitrobenzaldoxim, $C_7H_6N_2O_3$, Nadeln, F. 116—118°, in Ä. weniger l. als die isomere Verb.; *Carbanilido-m-nitrobenzaldoxim*, $C_{14}H_{11}N_3O_4$, Nadeln aus A., F. 105°, ll. in A. u. Ä.; *Carbanilidoiso-m-nitrobenzaldoxim*, $C_{14}H_{11}N_3O_4$, Nädelchen, F. 75° unter Zers., wl. in Ä.; durch Methylierung des Isoxims in methylalkoholischer Lsg. wurde auch hier ein Sauerstoffäther, $C_8H_8N_2O_3$, Nadeln aus A., F. 69°, u. ein Stickstoffäther, $C_8H_8N_2O_3$, gelbe Prismen, aus Bzl., F. 117°, zwl. in A. u. Ä., erhalten; das Gemisch beider Ä. schm. bei etwa 40°. Auch aus CH_3J u. Iso-m-nitrobenzaldoximsilber entsteht der Ä. vom F. 69°; *Iso-m-nitrobenzaldoximbenzyläther*, $C_{14}H_{12}N_2O_3$, gelbe Blättchen oder Nadeln, aus h. A., F. 140°, wl. in k. A. u. Ä., die Verb. ist ein Stickstoffäther. Auch vom *Cuminaldoxim*, F. 58°, wurde ein Methyläther, $C_{11}H_{15}NO$, Öl, K_{705}. 245—246°, Isooxim, $C_{10}H_{13}NO$, Prismen aus Ä., F. 112°, ll. in Ä., u. dessen Carbanilidoverbindung, $C_{77}H_{16}N_2O_2$, Nädelchen, F. 103° unter Zers., dargestellt. (B. **23**. 2163—80. 28/7. [12/7.] Zürich. Chem. anal. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

Max Schmidt, *Zur Kenntnis der Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosoverbindungen*. Wie sich Hydroxylamin nach RASCHIG mit schwefliger Säure zu Amidosulfonsäure kondensiert, so erhält man aus Acetoxim, $(CH_3)_2C.NOH$, in wss. Lsg. durch schweflige Säure Aceton und Amidosulfonsäure. Die durch Säuren nicht so leicht zersetzbaren Naphtochinonoxime (Nitrosonaphtole) lieferten bei der gleichen Rk. folgende Resultate: 1. α-Nitroso-β-naphtol, resp. β-Nitroso-α-naphtol ergaben bei Einw. gasförmiger schwefliger Säure auf deren alkoh. Lsg. oder besser durch Zers. der Auflösung der Nitrosonaphtole in Natriumdisulfit mit Salzsäure: Amidonaphtolsulfonsäuren, von welchen die aus ersterem erhaltene folgende Eigenschaften zeigt: farblos, blafsrot werdende Nädelchen; unl. in W., A., Ä., Bzl.; l. in Natriumacetat und in h. Natriumdisulfitlsg., in letzterer mit hellblauer Fluoreszenz; leicht oxydierbar; fällt metall. Silber aus ammoniakalischer Silberlsg.; spaltet erst beim Erhitzen (150—160°) mit konz. Salzsäure Schwefelsäure ab; enthält $^1/_2$ Mol. Krystallw. Die aus β-Nitroso-α-naphtol erhaltene Amidonaphtolsulfonsäure enthält $1^1/_2$ Mol. W., krystallisiert in Nadeln stern- und garbenförmig und verhält sich im allgemeinen wie die isomere Säure. Beide Säuren sind von der aus dem sog. Eikonogen durch Salzsäure abgeschiedenen Amidonaphtolsulfonsäure verschieden. Die Unters. wird fortgesetzt. (Jpr. [2.] **42**. 156—57. 12/7. [Juli.] Leipzig. Laboratorium von Professor E. v. MEYER.) WACHTER.

F. Krafft u. **G. König**, *Über eine neue Reihe von Tricyaniden* II. Verf. beschreibt noch einige in bekannter Weise (**89**. I. 627) dargestellte Tricyanide, die Oxydation des Methyldiphenyltricyanids zu Diphenyltricyancarbonsäure u. den daraus entstehenden Diphenyltricyanwasserstoff. Die Schmelzpunktskurve der homologen Tricyanidreihe nimmt ähnlichen Verlauf wie in der Reihe der normalen Fettsäuren, welche zur Darst. verwendet werden.

Kondensiert man Succinylchlorid mit Benzonitril und $AlCl_3$, so entsteht das *Äthenyltetraphenylhexacyanid*, $C_{32}H_{24}N_6$, Blättchen aus w. Nitrobzl.

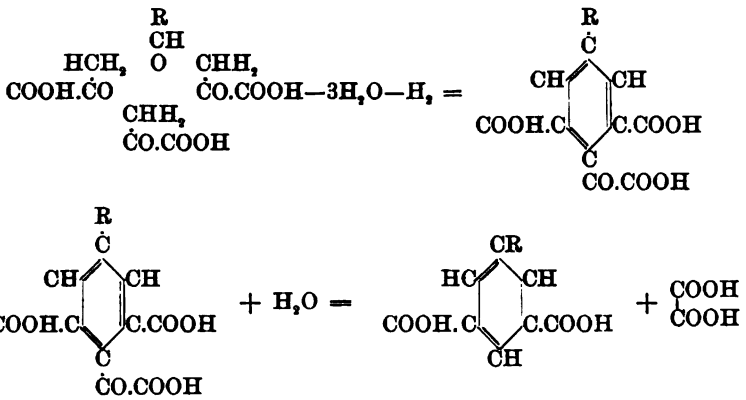
Diphenyltricyancarbonsäure, $(C_6H_5)_2C_3N_3COOH$, Prismen aus verd. A., F. ca. 192° u. Zers., zll. in A.; entsteht durch Oxydation von Methyldiphenyltricyanid mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg.; *Diphenyltricyanwasserstoff*, $(C_6H_5)_2C_3N_3H$, aus der vorigen beim Erhitzen über den F., F. 75°, K_9. 205°, K_{15}. 215°, zll. in A.; *Normalheptyldiphenyltricyanid*, $(C_6H_5)_2.C_3N_3.C_7H_{15}$, Blättchen aus A., F. 28°, K_{15}. 274—275° aus *n-Caprylchlorid*, $C_7H_{15}.COCl$, K_{15}. 83°; *n-Oktyldiphenyltricyanid*, $(C_6H_5)_2C_3N_3C_8H_{17}$, F. 43°, K_{15} 284—285° aus *n-Nonylchlorid*, $C_8H_{17}.COCl$, K_{15}. 98°; *n-Nonyldiphenyltricyanid*, $(C_6H_5)_2.C_3N_3.C_9H_{19}$, F. 38°, K_{15}. 292—294°, aus *Caprinylchlorid*, $C_9H_{19}.COCl$, K_{15}. 114°; *Methyldi-p-tolyltricyanid*, $(CH_3C_6H_4)_2.C_3N_3.CH_3$, aus p-Tolunitril,

Nadeln aus sd. Isobutylalkohol, F. 159°, K_{15}. 245°. (B. **23**. 2382—88. 28/7. [16/7.] Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

O. Döbner, *Über die Bildung von Traubensäure durch Oxydation ungesättigter Säuren.* Vf. hat unlängst die Oxydation von α-Cinnamenylchinolin-γ-carbonsäuren zu Chinolin-α-γ-dicarbonsäuren beschrieben (**90**. I. 1026), hierbei wird die Cinnamenylgruppe $C_6H_5.CH:CH-$ unter Abspaltung von Benzoësäure zu Carboxyl oxydiert. Die Cinnamenylgruppe ist auch in der Cinnamenylakrylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOH$, und der Piperinsäure, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:CH.CH:CH.COOH$, enthalten. Auch hier verläuft die Oxydation in der Kälte (0—4°) und sehr verd. Lsg. analog, es entsteht aus der Cinnamenylakrylsäure Benzoësäure u. Traubensäure, aus der Piperinsäure Piperonal, Piperonylsäure, Oxalsäure, CO_2 u. Traubensäure. Ob intermediär Fumarsäure oder Maleïnsäure entstehen, konnte nicht ermittelt werden.

Auch die Sorbinsäure liefert mit $KMnO_4$ Traubensäure, daneben Acetaldehyd, CO_2 u. Oxalsäure. Dieser Befund macht die Formel $CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH$ für Sorbinsäure wahrscheinlich. (B. **23**. 2372—77. 28/7. [3/7.] Halle. Univ.-Lab.) WAGNER.

O. Döbner, *Über symmetrische Alkylisophtalsäuren.* Bekanntlich entsteht beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Barytwasser Uvitinsäure, $C_6H_3<^{CH_3}_{(COOH)_2}$, eine symmetrische Methylisophtalsäure, der Prozeſs ist aber noch nicht aufgeklärt. Vf. hat durch Synthese von α-Alkylcinchoninsäuren aus Aldehyden Brenztraubensäure und Anilin (**87**. 465. 1504) nachgewiesen, daſs hierbei die Brenztraubensäure zu Aldehyd u. CO_2 zerfällt. Analog erfolgt die Bildung der Uvitinsäure. Erhitzt man Brenztraubensäure u. beliebige Aldehyde, so werden homologe Säuren erhalten. Als reichliches Nebenprod. entsteht wie bei der Bildung der Uvitinsäure selbst Oxalsäure. Wahrscheinlich verläuft der Vorgang nach:



Äthylisophtalsäure, $C_6H_3(C_2H_5)(COOH)_2$, Blättchen, F. 263—264°, swl. in k. W., besser in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in PAe. Alkalisalze u. Ba-, Ca-, Mg-Salz, ll. in W.; *Isopropylisophtalsäure*, $C_6H_3(C_3H_7)(COOH)_2$, Blättchen aus verd. A. oder verd. Essigsäure, F. 275°, sonstige Eigenschaften wie bei voriger Säure; *Isobutylisophtalsäure*, $C_6H_3(C_4H_9)(COOH)_2$, Blätter, F. 260°; *Phenylisophtalsäure*, $C_6H_3(C_6H_5)(COOH)_2$, F. über 310°, wl. in k. Eg. (B. **23**. 2377—81. 28/7. [17/7.] Halle. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Smith, *Desylacetophenon.* (JCh. **57**. 643—52. — C. **90**. II. 241.) ARENDT.

J. B. Tingle, *Die Einwirkung von Äthyloxalat auf Campher.* (JCh. **57**. 652 bis 655. — C. **90**. II. 242.) ARENDT.

P. Chabot, *Rotationsvermögen des Camphers in Lösung verschiedener Öle.* Vf. stellte Lagg. von steigendem Gehalte in Olivenöl, Mandelöl u. Huile de graines dar. Die Drehungen, welche diese Lagg. zeigten, waren nahezu proportional ihrem Gehalte an Campher. Bezeichnet man mit p die Gewichtsprozente desselben in der Lag., so ist die Drehung α für eine Schicht von 20 cm Dicke für Olivenöl $\alpha = 10' + p\,1°1'$, für Mandelöl $\alpha = p$ u. für Kornöl $\alpha = 36' + p$. Die Formeln gestatten, die Mengen des Camphers in den gesättigten Lagg. der drei Öle zu berechnen. Berücksichtigt man die leichte, dem Öle zukommende Drehung, so läßt sich nach einer bekannten Formel die molekulare Drehung $[\alpha]_D$ des Camphers in jedem der Öle bei verschiedener Verdünnung berechnen. Man hat dann für $[\alpha]_D$:

	Olivenöl	Mandelöl	Huile de graines
3%ige Lag.	55°42′	56°47′	54°24′
20 „ „	55°12′	54°19′	54° 7′.

Die molekulare Drehung schwankt also mit der Konz. nur sehr wenig u. wird mit steigender Verd. größer. (Cr. **111**. 231—33. [28/7.*].) SACHSSE.

E. Buroker, *Einwirkung des Camphersäureanhydrids auf Benzol.* Bei Einw. beider Körper in Ggw. von Chloraluminium erhält man eine Substanz, die zugleich die Eigenschaften eines Ketons u. einer Säure hat u. der Formel $C_{16}H_{20}O_3$ entspricht. Dieselbe krystallisiert in leichten Blättchen, welche in A., Ä., Chlf., Essigsäure l., in Bzl. wl. u. in W. unl. sind. F. 125—126°, überschreitet man diese Temperatur nur wenig, so wird die Substanz nicht wieder krystallinisch, sondern bleibt sirupartig. Bei höherer Temperatur tritt Zers. ein. Die Verb. l. sich in Basen u. bildet Salze, von welchen einige (Co, Ni, Cu, Ag) leicht krystallisieren. Die Salze sind einbasisch. Die Konstitutionsformel der Verb. ist noch nicht sicher festgestellt. (BPar. [3.] **4**. 112—13.) SACHSSE.

F. Krafft, *Über die drei Dinaphtylsulfide, $(C_{10}H_7)_2S$, und Dinaphtylsulfone, $(C_{10}H_7)SO_2$.* $\alpha\alpha$- u. $\beta\beta$-Dinaphtylsulfid beschrieb Vf. **89**. I. 629. Von Naphtalinsulfonen ist bekannt (H. II. 560) $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon, F. 177°, und das α-Sulfon, F. 123°. Vf. hat sein $\beta\beta$-Sulfid mit CrO_3 in Eg-Lag. zum $\beta\beta$-Sulfon, F. 177°, oxydiert, sein $\alpha\alpha$-Sulfid ebenso zum $\alpha\alpha$-Sulfon, F. 187°. Das bisher sog. α-Sulfon muß also $\alpha\beta$-Sulfon sein, es wurde dementsprechend durch Oxydation von *$\alpha\beta$-Dinaphtylsulfid*, $(C_{10}H_7)_2S$, Blättchen aus A., F. 60—61°, K_{15}. 290—291°, gewonnen. Verwendet man weniger Chromsäuremischung, so entsteht statt des α-α-Sulfons das α-α-Sulfoxyd, $(C_{10}H_7)SO$, F. 164,5°. Das β-β-Sulfon ist unter sehr geringem Druck unzersetzt flüchtig, es zeigt auffallend stark die Erscheinung des Trennungslichtes. (B. **23**. 2364—69. 28/7. [12/7.] Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

L. Grosjean, *Über α-Dithionaphtol, $C_{10}H_6(SH)_2$.* KRAFFT und SCHÖNHERR zeigten, daß Naphtalinsulfochloride durch Zn-Staub u. verd. Schwefelsäure zu Thionaphtolen reduziert werden (**89**. I. 629), auf diesem Wege erhielt Vf. aus α-Naphtalindisulfosäure das α-Dithionaphtol.

α-Dithionaphtol, $C_{10}H_6(SH)_2$, Blättchen aus sd. A., F. 180—181°, K_{15}. 210°, swl. in k. A., Ä., Lg., Toluol; Dibenzoat, $C_{10}H_6(SCOC_6H_5)_2$, Krystalle aus viel sd. A., F. 152—153°; Diacetat, $C_{10}H_6(SCOCH_3)_2$, Krystalle aus sd. A., F. 110°. (B. **23**. 2370 bis 2371. 28/7. [12/7.] Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

W. v. Miller, *Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten.* (Erste Mitteilung.) Oxydiert man mit CrO_3, so werden im allgemeinen nur die Seitenketten oxydiert, durch $KMnO_4$ wird immer schließlich der Benzol- oder der Pyridin-

ring gesprengt. In einzelnen Fällen erfolgt auch durch CrO_3 Ringspalt., z. B. bei Oxydation von Amidooxychinaldin (**88**. 1064). Sämtliche im Pyridinkern durch Methyl-, Äthyl etc., selbst durch Phenyl substituierten Chinoline werden durch CrO_3 zu Carbonsäuren oxydiert. Sind zwei Methyle vorhanden, so wird das γ-Methyl am leichtesten, das α-Methyl aber zuletzt angegriffen. Ist Pyridinmethyl neben Benzolmethyl vorhanden, so wird zunächst letzteres angegriffen; dies auch dann, wenn im Pyridinkern ein Alkyl von gröfserem Molekulargew. in α-Stelle steht. Enthält der Pyridinkern zwei Alkyle, so wird zunächst das längere angegriffen. Von zwei Pyridinmethylen und einem Benzolmethyl wird wieder dieses zuerst oxydiert, dann die Pyridinmethyle nach ihrer Stellung, also zuerst γ, dann β, endlich α. Konkurriert aber ein Benzolmethyl, ein Py-α-Äthyl u. ein Py-β-methyl, so wird merkwürdigerweise das letztere zuerst oxydiert. Es scheint jedoch nötig zu sein, dafs das Benzolmethyl sich in p-Stellung befindet. Von den Benzolmethylen wird das in o-Stelle befindliche nach dem p- oder ana-Methyl oxydiert. Verstärkt wird die Widerstandsfähigkeit gesättigter Seitenketten gegen Oxydationsmittel, wenn im anderen Kern bereits ein Carboxyl sich befindet.

F. Seitz, *Oxydationen mit CrO_3.* *β-γ-Dimethylchinolin* giebt mit CrO_3 *β-Methylcinchoninsäure*, $C_{11}H_9O_2N$, viereckige Blättchen aus W., F. 254°, l. in W., weniger in A., Aceton, unl. in Ä., Bzl., PAe.

Richard Meyer, o-Toluchinaldin giebt o-Chinaldincarbonsäure (H. III. 809), *Benzylidenchinolin-p-carbonsäure*, $C_{18}H_{13}NO_2$, gelbe Nadeln aus sd. Essigsäure, F. 264°, unl. in W., A., Bzl., Lg., Toluol, Eg., Ä., Chlf. etc., etwas l. in h. verd. A., u. h. verd. Essigsäure, wurde aus Benzaldehyd, Chinaldin-p-carbonsäure und $ZnCl_2$ bei 130—150° gewonnen, bei der Oxydation entsteht α-p-Chinolindicarbonsäure, $C_{11}H_7NO_4$, F. 275—280° unter Zers., $C_{11}H_5NO_4Cu$, hellgrünes Pulver. Die Chinaldin-γ-p-dicarbonsäure entsteht bei Erwärmen von 30 Tln. p-Amidobenzoësäure, 12 Tln. Acetaldehyd u. 20 Tln Brenztraubensäure in alkoh. Lsg. *Äthylchinolin-γ-p-dicarbonsäure*, $C_{12}H_{11}O_4N$, krystall. Pulver, aus Propylaldehyd etc.

R. Rist, m-Toluchinaldin liefert, mit CrO_3 oxydiert, Chinaldin-m-carbonsäure, p-Toluchinaldin nach Schunck Chinaldin-p-carbonsäure. Beide Säuren sind bekannt.

K. Daniel, γ-Methyl-p-toluchinolin wird zu *Lepidin-p-carbonsäure* oxydiert, $C_{11}H_9O_2N$, Nadeln aus h. W., F. 250—270° unter Zers., giebt mit Natronkalk Lepidin, neben ihr entsteht in geringer Menge eine zweite Säure, vielleicht p-Methylcinchoninsäure.

J. Daniel, Harz (B. **18**. 3396) hat α-Äthyl-β-methyl-p-toluidin bereits oxydiert u. p-Methyl-α-äthylcinchoninsäure erhalten. Vf. wiederholte die Verss. mit gleichem Resultate u. verglich die Säure mit solcher, die aus p-Toluidin, Brenztraubensäure u. Propylaldehyd gewonnen war. Der von Harz als Nebenprod. gewonnene Aldehyd ist der der α-Äthyl-p-methyl-β-chinolincarbonsäure u. in diese überführbar. α-Äthyl-p-toluchinolin liefert α-Äthylchinolincarbonsäure, o-Methyl-α-äthyl-β-methylchinolin die *α-Äthyl-β-methylchinolin-o-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}NO_2$, F. 215—216°, unl. in k. W., wl. in h. W. und k. A., l. in sd. A., $(C_{13}H_{12}NO_2)_2Ba + {}^1/_2H_2O$, Blättchen zll. in W.

L. Ohler, *α-β-p-Trimethylchinolin*, $C_{12}H_{13}N$, wird aus Tiglinaldehyd und p-Toluidin gewonnen, Warzen aus Lg., F. 86—87°, K. 285°, unl. in W., wl. in Bzl, Lg., l. in A., sll. in Ä., $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, gelbl. braune Blättchen aus h. W., bei der Oxydation der Base entsteht *α-β-Dimethylchinolin-p-carbonsäure*, $C_{12}H_{11}O_2N$, Nädelchen aus h. A., wl. in A. u. W., $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu + H_2O$.

Waldbott, *α-Äthyl-β-methyl-o-p-dimethylchinolin* aus as- m-Xylidin u. Propylaldehyd, $C_{14}H_{17}N$, anscheinend trikline Tafeln aus A., F. 62°, K. 291°, wenig flüchtig mit Wasserdampf, ll. in Ä., Bzl., Lg., weniger in A.; Pikrat, $C_{20}H_{20}N_4O_7$, gelbe Nadeln aus A., F. 183°, $(C_{14}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, Krystalle aus h. A.; $C_{14}H_{17}N.H_2Cr_2O_7$,

hellgelbe Nadeln aus h. salzs. Lsg.; $C_{14}H_{17}N.HCl + 3H_2O$, Nadeln aus A. durch Ä.; $C_{14}H_{17}N.H_2SO_4$, monokline Krystalle aus A. durch Ä.; $C_{14}H_{17}N.CH_3J$, Nadeln, l. in h. W und A.; Tetrahydrobase, $C_{14}H_{17}NH_4$, Öl, K. 287—289°; $C_{17}H_{17}NH_4.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 146°; $C_{14}H_{16}(NO_2)N$, Nadeln aus A., F. 90°, wl. in W., ll. in Ä., Bzl., Lg.; $C_{14}H_{15}(NO_2)_2N$, Blättchen, F. 152,5°; $C_{14}H_{16}N(SO_3H)$, Nadeln, wl. in W., leichter in h. HCl. Bei der Oxydation dieser Base wird nach **Jungmann** *α*-Äthyl-*β*-p-dimethylchinolin-o-carbonsäure, $C_{14}H_{15}NO_2$, gewonnen, Nädelchen, aus A., F. 182 bis 183°, ll. in A. und Ä., wl. in Bzl., Chlf., unl. in Ä. (B. **23**. 2252—73. 28/7. [12/7.] München. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Carl Pehkschen, *Untersuchung der Alkaloide des Veratrum album unter besonderer Berücksichtigung des „Veratroidins"*. Zu den Verss. dienten in Thüringen u. in Bayern (Bamberg) gesammelte Rhizome, u. zwei von der pharm. Handelsgesellschaft in Petersburg bezogene Muster. Vf. beschreibt eingehend die Trennung der Rohalkaloide. Das Veratroidin besitzt die Formel $C_{32}H_{53}NO_9$, das Jervin $C_{14}H_{23}NO_2$ u. die bei der Trennung derselben noch erhaltenen rhombischen Krystalle (Pseudojervin?) $C_{29}H_{49}NO_{12}$. Das *Veratroidin* ist amorph, l. sich in PAe wie 1 : 790,2, in Bzl. wie 1 : 13, in Chlf. wie 1 : 59, in Ae. absol. 1 : 9,09, in 80%ig. A. 1 : 10,48, schm. (korr.) bei 149,2°, wenn es bei 60° vorher getrocknet wurde. Mit den hauptsächlichen Alkaloidreagenzien giebt es Ndd., färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb, später kirschrot und fluoresziert in dieser Lsg. grün. Mit konz. HNO_3 entsteht momentan eine bald verschwindende rosa Farbe. Entgegen der Angabe von TOBIEN (Diss. Dorpat 1877) läfst sich das Veratroidin mittels konz. HCl vom Veratrin nicht unterscheiden, weil beide damit eine kirschrote Färbung annehmen. Mit Jodäthyl entsteht die Verb. $C_{32}H_{53}NO_9(C_2H_5J)_2$, mit Brom entsteht zunächst eine Pentabromverb., welche beim Erwärmen auf 50° in eine Tribromverb. übergeht.

Das *Pseudojervin (?)* l. sich in 10876 Tln. PAe, in 372 Tln. Bzl., 1021 abs. Ae, 4,09 Tln. Chlf., 184,8 Tln. A. von 80°. Das Alkaloid ist wie das Veratroidin optisch aktiv. Bei 259,1° (korr.) schm. es, nachdem es sich bei 215—250° verfärbt hatte. Mit Alkaloidreagenzien giebt es Ndd.; Farbenrkk. treten mit den beim Veratroidin angeführten Reagentien nicht ein.

Das *Jervin* kryst. mit zwei Mol. H_2O, l. sich in konz. H_2SO_4 mit gelber, dann in dunkelgrün übergehender Farbe, in konz. HNO_3 mit rosa Färbung auf. In Ae., A. und W. ist es swl., lenkt die Polarisationsebene des Lichtes schwach nach links ab und schm. bei 237,7°. Vom Veratroidin unterscheidet sich das Jervin durch seine Farbenrkk. mit konz. HCl u. H_2SO_4. Letztere Säure in Ggw. von Zucker liefert eine schöne blaue, ins Violett übergehende Färbung; es gleicht hierin dem Veratrin. Dampft man Jervin mit rauch. HNO_3 ein und übergiefst den Rückstand mit alkoh. Kalilauge, so tritt nur eine dunkelgelbe Färbung ein, während Veratrin schön violett-rosa wird. Die dunkelgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert nicht. — Die Mutterlaugen von der Jervindarst. enthielten noch eine Base, welche vielleicht mit dem von WRIGHT und LUFF dargestellten Veratralbin identisch ist.

Die physiol. Wirkk. der drei beschriebenen Basen wurden von KOBERT geprüft. Die tödliche Dosis des Veratroidins beträgt bei subkutaner Injektion 0,9 mg pro kg Hund oder Katze, für Frösche 9 mg pro kg. Bei direkter Injektion ins Blut von Hunden genügt schon 0,03 mg pro kg. Das Pseudojervin wirkt schwächer, wie Veratroidin, und das Jervin am schwächsten von den drei Basen.

Aus den rückständigen, von Alkaloiden befreiten Auszügen von Veratrum album konnte als Nebenprod. *Jervasäure* erhalten werden (vgl. WEPPEN **73**. 355) (PRu. **29**. 339—41. 353—57. 369—74. 385—90. 401—405, 417—423. 433—35. Juni-Juli.) PROSKAUER.

O. Hesse, *Atropamin*. So nennt Vf. ein von ihm in der Belladonnawurzel in

nicht unerheblicher Menge aufgefundenes Alkaloid, das bei gewöhnlicher Temperatur einen farblosen, ziemlich harten Firnis bildet, der bei 60° leicht flüssig wird. Durch KOH oder NaOH wird es aus seinen Salzen ölig niedergeschlagen; ll. in A., Ä., Chlf., Zus. $C_{17}H_{21}NO_3$. Es enthält $1H_2O$ weniger, als Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, ist isomer mit Belladonnin, von welch' letzterem es sich dadurch unterscheidet, daſs es sehr schön krystallisierte Haloidsalze bildet, welche gestatten, es vom Belladonnin u. anderen Atropaalkaloiden zu trennen. Es ist optisch inaktiv. Das Hydrochlorid hat in 2%ig. Lsg. nach BERLIN keine mydriatische Wirkung. Erst nach längerem Kochen mit alkoh. Baryt tritt Spaltung in Tropin u. eine Säure ein, welche weder Tropasäure, noch Atropasäure, noch Isatropasäure ist. Bei Einw. von HCl lagert sich Atropamin in Belladonnin um u. wird dann wie durch alkoh. Baryt zers. Atropamin ist gegen überschüssige Säuren sehr empfindlich u. deshalb vermutlich bisher übersehen worden. Die fragliche Säure entwickelt im Rohzustande bisweilen mit $KMnO_4$ Bittermandelölgeruch; reines, salzsaures Atropamin zeigt diese Rk. nicht. Die Spaltsäure lagert sich vermutlich in Zimmtsäure oder Isozimmtsäure um. Vf. will über die Säure des weiteren berichten. (PZtg. **35**. 471; Sep.-Abdr. v. Verf.) HEFELMANN.

Albert Colson, *Reaktionen der Alkaloidsalze.* Nach BERTHELOT erleidet das Gesetz der Maximalarbeit bei den endothermischen Rkk. nur eine scheinbare Ausnahme, insofern hier eine äuſsere Energiequelle hinzutritt. Auch betont BERTHELOT die Notwendigkeit, die Bildungswärme der in Frage kommenden Verbb. innerhalb und auſserhalb des Lösungsmittels in betracht zu ziehen. Vf. macht auf zwei Rkk. aufmerksam, die innerhalb und auſserhalb von Fll. endothermisch sind und bei niedriger und konstanter Temperatur verlaufen. Die eine Rk. ist die Verdrängung von Kalk aus seinen Salzen, die andere die von Anilin aus seinen Salzen durch Piperidin; die Verbindungswärme des Piperidins mit HCl ist sowohl in wss. Lsg., als im freien Zustande beider Komponenten merklich geringer, als die des Chlorcalciums oder des Anilinchlorhydrats. Die der Berechnung zu Grunde liegenden Daten hat Vf. teils selbst bestimmt, teils den Bestimmungen von BERTHELOT und LOUGUININE entnommen. Vf. schlieſst, daſs für Basen der gleichen Ordnung (vgl. COLSON **90**. I. 41) die Gesetze von BERTHOLLET anwendbar sind, gleichgültig, ob die Wärmetönung positiv oder negativ ist. (Cr. **111**. 266—68.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Th. Carnelley u. **W. Frew**, *Die relative antiseptische Wirkung isomerer organischer Verbindungen.* (JCh. **57**. 636—39. — C. **90**. II. 248.) ARENDT.

H. Buchner, *Über pyogene Stoffe in der Bakterienzelle.* Vf. sucht darzuthun, daſs im Innern des Bakterienkörpers thatsächlich Entzündungs-, bezw. eitererregende Substanzen vorhanden sind, seine Verss. hat derselbe mit dem Pneumonie-Bacillus (FRIEDLÄNDER) angestellt. Der Pneumobacillus wurde auf Kartoffeln, meist sieben Tage lang bei niederer Temperatur (14—15° C.), kultiviert, dann vorsichtig vom Nährboden abgestreift und in 0,7%iger NaCl-Lsg. zu einer milchartigen Fl. verteilt. Die Wachstumsart auf einem festen, an l. Eiweiſsstoffen relativ armen Nährboden, mit starker Sauerstoffzufuhr, muſs auf die chem. Vorgänge einen Einfluſs ausüben. Die Bakterienzelle besitzt unter diesen Bedingungen viel weniger die Möglichkeit zu gärungsartigen Zerss., als in einem flüssigen Nährmedium, welches gärungsfähige Stoffe, namentlich Albuminate und Peptone, enthält. Die Bildung von sogen. Zersetzungsstoffen wird deshalb eine weit geringere sein. Eine Kultur unter diesen Bedingungen wird daher im Vergleich zur Menge der vorhandenen Einzelindividuen weit weniger intermediäre Prodd. auſserhalb der Zelle enthalten, als eine gleiche Kultur im flüssigen Medium.

Der gröfste Teil der überhaupt vorhandenen organ., besonders der stickstoffhaltigen Substanzen wird sich vielmehr in der Bakterienzelle selbst eingeschlossen befinden. Die Verss. haben dies bestätigt. Dieselben ergaben zunächst eine hochgradige Beständigkeit der pyogenen Subst., im Gegensatz zu den von BRIEGER u. FRÄNKEL studierten wenig beständigen Toxalbuminen. Die Emulsion des Pneumobacillus zeigte sich nach 1 std. Einw. des sd. W. ebenso pyogen, wie im frischen Zustande. Selbst 1 std. Erhitzen auf 120° im Dampfkessel vermag die Wirk. nicht aufzuheben. Es handelt sich also nicht um flüchtige und auch nicht um leicht zersetzliche Stoffe. Die in den Emulsionen wirksame pyogene Subst. befindet sich auch ferner nicht in der NaCl-Lsg., sondern in der Bakterienzelle selbst. Auch andere Bakterienzellen verhalten sich wie diejenige des Pneumobacillus. Anilinfarben, z. B. Methylviolett, zerstört die Wirksamkeit, was neben den anderen Erscheinungen dahin deutet, dafs die Albuminate des Bakterienplasmas die pyogene Wirk. entfalten. Um die wirksame Substanz aus der Pneumobacilluszelle zu isolieren, wurden die Pneumobacillen von 25 Kartoffelkulturen mit etwa der 20fachen Menge 0,5%ig. Kalilauge behandelt, wodurch sich die Bakterienmasse alsbald in einen klumpigen Schleim umwandelte, der sich bei Digestion auf dem Wasserbade l. Aus dem Filtrat der Lsg. wurde der darin enthaltene Proteïnstoff, in diesem Falle das „*Pneumobacillenproteïn*" durch vorsichtiges Ansäuern und Zusatz von kalt gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gefällt. Später stellte sich dieser Zusatz als überflüssig heraus, es genügte nur ein Ansäuern mit verd. Salz- oder Essigsäure. Die Reinigung des Nd. geschieht durch öfteres Auflösen in Alkali und Ausfällen mit Säuren. Das Pneumobacillenproteïn giebt die Eiweifsrkk. und bei subkutaner Injektion (in einigen Fällen) lokale Ansammlung von Eiterkörperchen. Vf. glaubt, aus seinen Verss. schliefsen zu dürfen, dafs es beim Pneumobacillus von FRIEDLÄNDER die Albuminate der Zelle sind, welche eitererregend wirken und den sterilisierten Kulturen dieses Bacillus ihre pyogene Wirksamkeit verleihen. (Bkl. **27**. 673—77. 28/7. [6/5.* und 8/7.*] München. Morphol. biolog. Ges.) PROSKAUER.

Luig Manfredi und Alessandro Serafini, *Über das Verhalten von Milzbrand- und Cholerabacillen in reinem Quarz- und reinem Marmorboden.* Bei diesen Verss. wurde die Produktion von CO_2 als Ausdruck für die Lebensthätigkeit, Vermehrung oder Verminderung der Mikroorganismen im Boden bestimmt.

Die Bedingungen für die Vermehrung der beiden genannten pathogenen Bakterienarten im Marmor sind günstiger, als im Quarzboden, und aufserdem günstiger im Boden von sandiger, als in solchem von kiesiger Beschaffenheit. Aus der CO_2-Kurve schliefsen Vff. ferner auf das Wachstumsvermögen, auf die Dauer der Entw. und auf den Umfang und die Intensität ihrer Entw. Die Zählung der Bakterien im Boden wurde vorgenommen, wenn die CO_2-Entw. ganz aufgehört hatte. Quarz zeigt nach allem dem Marmorboden gegenüber zwei Unterschiede: eine langsamere Verbreitung der Bakterien in seinen Schichten und die der raschen Bildung von Sporen. Je kleiner die Korngröfse, desto intensiver und länger dauernd wird die Entw. der Bakterien. Auf die grofsen Unterschiede in der Entw. ein u. derselben Bakterienart in zwei Bodenarten hat offenbar — wie Vff. aus ihren Verss. zu schliefsen glauben — die Verschiedenheit ihrer Wärmeleitungsfähigkeit einen Einfluſs. (Anm. Die Bedingungen, unter denen die Verss. ausgeführt wurden, entsprechen so wenig der Wirklichkeit, dafs Schlüsse auf das Verhalten der Bakterien in natürlichem Boden nicht gezogen werden können. Ref.) (AH. **11**. 1—50. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Alfred Osborne, *Die Sporenbildung des Milzbrandbacillus auf Nährböden von verschiedenem Gehalt an Nährstoffen.* Vf. beobachtete die Milzbrandsporenbildung auf Nährböden, welche 1) von vornherein arm an Nährsubstanz waren, und 2) durch vorhergegangenes Bewachsen durch Milzbrandkulturen bereits erschöpft waren. Es zeigte sich, dafs von einer Begünstigung der Sporenbildung durch Nährböden, deren Erschöpfung früher eintritt, keine Rede sein kann. Die Zahl der gereiften Sporen ist

im Gegenteil der Güte des Nährbodens proportional. (AH. **11**. 51—59. Würsburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. Buchner, *Über die Ursache der Sporenbildung beim Milzbrandbacillus.* Vf. wendet sich gegen die Arbeit von OSBORNE (vorst. Ref.) und führt Verss. an, aus denen hervorgeht, daſs es der eintretende Mangel an Ernährungsmaterial ist, welcher die Bildung der Milzbrandsporen veranlaſst. Je reichlicher u. vollständiger das vegetative Wachstum erfolgt, um so rascher kommt es zur Sporenbildung. Die „bestgenährten Milzbrandstäbchen" geben die reichlichsten Sporen; jedoch muſs ein Aufbrauchen der verfügbaren Nahrungsstoffe dabei sein, um den Anstoſs zur Sporenbildung zu liefern. Es braucht nicht der ganze Nährboden erschöpft zu sein, sondern nur derjenige für die betreffende Zelle. Auſserdem sind noch andere äuſsere Einflüsse bei der Sporenbildung im Spiele. (CBk. **8**. 1—6. 28/6. [6/5.*] München. Morphol.-physiol. Ges.) PROSKAUER.

C. J. de Freytag, *Über die Einwirkung kons. Kochsalzlösungen auf das Leben von Bakterien.* Auf Veranlassung von FORSTER (vgl. auch **90**. I. 49) hat Vf. diese Frage experimentell geprüft und folgende Ergebnisse erlangt. Unter dem Einflusse von konz. Kochsalzlsg. starben Milzbrandbacillen nach 2 Stunden ab. Die Grenze für die Keimung der Milzbrandsporen und für ein Wachstum der Milzbrandbacillen im Bouillon lag bei einem Konzentrationsgrad von über 7% und unter 10% Kochsalz. In gesättigten Lösungen sterben Sporen noch nicht nach sechs Monaten ab. Typhusbacillen bleiben in konz. NaCl-Lsg. ungefähr sechs Monate lebens- und entwickelungsfähig, die des Schweinerotlaufes über zwei Monate, Cholerabacillen gehen nach 6—8 Stunden darin zu Grunde; der höchste Konzentrationsgrad, bei welchem letztere ihr Leben bewahren können, ist demnach 7%. Erysipelstreptokokken erfahren noch nach zwei Monaten, Eiterstaphylokokken sogar noch nicht nach 5 Monaten, Tuberkelbacillen (aus künstlichem Nährmaterial) nach drei Monaten keine Abtötung. Das Infektionsvermögen tuberkulös veränderter Organe von perlsüchtigen Schlachttieren wird durch das Einsalzen keineswegs beeinträchtigt und selbst dann nicht, wenn das Salz mindestens drei Monate lang eingewirkt hat, also viel längere Zeit, als es jemals bei der Bereitung des Pöckelfleisches der Fall ist. Diphtheriebacillen bleiben mindestens drei Wochen lang unter gesättigter NaCl-Lsg. völlig unbeeinträchtigt. (AH. **11**. 60—85 Juli [März]. Amsterdam. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Egbert Braatz, *Baumwollenfäden anstatt Seidenfäden bei bakteriologischen Versuchen.* Zum Antrocknen von Sporen werden allgemein Seidenfäden benutzt. Nachdem GEPPERT u. a. nachgewiesen haben, daſs sich die Seidenfäden für manche Zwecke, besonders für Desinfektionsversuche mit Sublimat, nicht eignen, weil letzteres für die Seide eine Beize sei, schlägt Vf. vor, an Stelle von Seidenfäden entfettete Baumwollfäden zu setzen. (CBk. **8**. 8—9. Heidelberg.) PROSKAUER.

M. Fuchs, *Ein anaerober Eiterungserreger.* Bei der Sektion eines spontan eingegangenen Kaninchens fand Vf. in dem Eiter der rechten Pleurahöhle einen Anaeroben, welcher keine sehr starke Virulenz besitzt, aber als der Erreger der ursprünglichen Eiterung aufgefaſst werden muſs. Die Kultur von Anaeroben führt Vf. folgendermaſsen aus: Ein Reagensröhrchen mit schräg erstarrtem Rinderblutserum, von dem das Kondensw. abgegossen ist, wird mit der Kultur besäet; in das mit der Öffnung nach unten gekehrte Röhrchen läſst man $^1/_2$—1 Minute lang Wasserstoff einströmen. Darauf wird das Gläschen schnell mit einem sterilisierten Gummistopfen verschlossen, die noch immer nach unten gehaltene Öffnung paraffiniert, und nun erst aufrecht aufbewahrt. (Diss. Greifswald. 1890; CBk. **8**. 11—12.) PROSKAUER.

Alexander Lustig, *Ein roter Bacillus im Flusswasser.* Vf. hat bei einer Reihe von bakter. Unterss. verschiedener Gewässer der Valle d'Aosta einen bacillenförmigen

Mikroorganismus aufgefunden, welcher einen roten Farbstoff absondert. Der Bacillus ist biologisch, wie morphologisch verschieden von anderen roten Bacillen und bildet Arthrosporen. Ammoniak und Nitratlsgg. werden von den Kulturen nicht verändert. Der rote Farbstoff ist in A., Essigsäure, Bzl., Ae., Chlf. und CS_2 mit schön roter Farbe l.; Reduktionsmittel sind ohne Einw. auf ihn. Alkalien verändern den Farbstoff, Zusatz von Säuren stellt denselben wieder her. (CBk. 8. 33—40. 4/7. [Mai] Cagliari.) PROSKAUER.

Justin Karlinsky, *Zur Kenntnis der Tenacität der Choleravibrionen* Verf. hat mittels einer Pankreasgelatine in Cholerakotproben, welche ihm aus Indien zugeschickt u. 23 Tage unterwegs waren, noch Cholerabakterien nachweisen können. Pankreasbouillon (200 g Pankreassaft, entfettet, mit 500 ccm W. an einem kühlen Orte stehen gelassen u. mit 50 g Pepton u. Natriumphosphat versetzt), als auch Pankreasgelatine (250 g Pankreas, 500 W., 6% Pepton, 0,5% Kochsalz u. 10% Gelatine) bilden einen vorzüglichen Nährboden für Cholerabakterien. Auf Pankreasgelatine wachsen die letzteren in so charakteristischer Weise, daſs man sie sofort von anderen ähnlichen Arten zu unterscheiden vermag. (CBk. 8. 40—46. 4/7. [Mai.] Stolač.) PROSK.

Physiologische Chemie.

Georges Ville, *Die Empfindlichkeit der Pflanzen.* Vf. beschreibt unter diesem Titel Verss., welche darthun sollen, daſs die Empfindlichkeit der Pflanzen gegen das Fehlen gewisser Nährstoffe im Boden gewissermaſsen als Rk. auf die letzteren angewandt werden kann. Die Verss. wurden in gewaschenem und calciniertem Sand mit Weizenkörnern u. mit Erbsen angestellt. Enthielt der Sand auſserdem noch alle nötigen Nährstoffe, so war das Wachstum normal, fehlte die Phosphorsäure vollständig, so gingen die Pflanzen zu Grunde. Setzte man dem Sande (1000 g) nur 0,01 g Calciumphosphat hinzu = 0,004 g P_2O_5 = 0,002 g P, so war das Wachstum ebenfalls normal, also zeigte die Pflanze noch $^1/_{100\,000}$ phosphorsauren Kalk an. Ganz entsprechende Verss. wurden auch mit Bierhefe angestellt, die, in Nährstofflösung kultiviert, normale Gärung hervorrief, auch dann noch, wenn der Gehalt an Calciumphosphat auf 0,0005 g herabgesunken war. Sinkt der P_2O_5-Gehalt unter diese Grenze, so hört die Gärung auf. Man kann also mittels Bierhefe noch 0,0005 g Phosphat in einem Liter Fl. nachweisen. (Cr. **111**. 158—61. [21/7.*].) SACHSSE.

Christian Bohr, *Verbindungen des Hämoglobins mit Sauerstoff.* Neben der bekannten Verb., dem Oxyhämoglobin, bestehen mindestens noch drei andere, welche alle dissociierbar sind u. dasselbe Spektrum haben, aber nicht dieselbe Menge O enthalten. Was die Verbb. des Hämoglobins mit CO_2 anlangt, so giebt es ebenfalls drei Arten, welche sich durch den Gehalt an CO_2 unterscheiden, sonst aber untereinander sehr ähnlich sind. Das gewöhnliche Oxyhämoglobin enthält bei atmosphärischem Drucke ungefähr 1,5 ccm O. Die anderen Verbb. haben alle das Gemeinsame, daſs ihre Dissociationskurve, d. h. die Kurve, welche den Sauerstoffdruck als Abscisse u. die mit 1 g Hämoglobin verbundene O-Menge als Ordinate hat, dieselbe Form hat. Es ist eine kontinuierliche Kurve, welche ihre Konkavität gegen die Abscissenaxe wendet, und deren stärkste Krümmung ungefähr einem Drucke von 10 mm entspricht.

Es besteht ein Hämoglobin, welches bei einem Sauerstoffdrucke von 150 mm 2,7 ccm O unter denselben Umständen fixiert, wo das gewöhnliche Hämoglobin nur 1,7 ccm O fixiert. Die Verb. läſst sich nicht direkt darstellen, sondern sie erscheint zufällig als Resultat einer gewöhnlichen Darst. des Hämoglobins. Ihr Spektrum ist identisch mit dem des gewöhnlichen Hämoglobins. Diese Verb. des Hämoglobins wird als *Oxyhämoglobin δ* von dem gewöhnlichen als *Oxyhämoglobin γ* bezeichneten

unterschieden. Läfst man gewöhnliches Oxyhämoglobin auf Glasplatten in dünner Schicht eintrocknen u. setzt es dann einem raschen Luftstrome aus, so erhält man ein in W. l. krystallinisches Pulver. Die Lsg. giebt dieselben Absorptionsbänder in derselben Lage wie das gewöhnliche Oxyhämoglobin, aber die Substanz, als *Oxyhämoglobin β* bezeichnet, absorbiert weniger O als das primitive Hämoglobin. Wenn auch die Lage der Absorptionsbänder von *β* und *γ* dieselbe ist, so ist doch die von der Einheit absorbierte Lichtmenge für *β* geringer als für *γ*. In einer anderweiten Versuchsreihe bestimmte Vf. in Gemeinschaft mit TRORUP die O-Menge, welche in dem krystallinischen Pulver enthalten ist, das man durch Trocknen der Krystalle von *γ* an der Luft erhält, und fand 0,37 ccm pro g (Hämoglobin *α*). Man kann nach dem Vf. somit vier Oxyhämoglobine unterscheiden, welche pro g ungefähr 0,4, 0,8, 1,7 u. 2,7 ccm dissociierbaren O enthalten. (Cr. **111**. 195—97. [21/7.*].) SACHSSE.

E. Hergenhahn, *Über den zeitlichen Verlauf der Bildung, resp. Anhäufung des Glykogens in der Leber und den willkürlichen Muskeln.* Es wurden 49 Hühner einer 6tägigen Karenz unterworfen, und nach deren Ablauf wurden 7 getötet und der Glykogengehalt in Leber und Muskeln ermittelt. Von den übrigen erhielten je 14, bzw. 10, 20 und 30 g Rohrzucker per os injiziert, und es wurden je 2 aus jeder Reihe nach Ablauf von 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 Stunden nach der Injektion getötet u. zur Glykogenbestimmung in Leber und Muskeln verwandt. Es ergab sich, dafs das Leberglykogen nach 6tägiger Karenz fast gänzlich verschwindet (Mittel 0,041 g), dafs das Muskelglykogen länger anhält (Mittel 0,72 g), dafs nach Zufuhr des Rohrzuckers das Leberglykogen schnell eine starke Zunahme erfährt, während das Muskelglykogen erst nach 12—16 Stunden bedeutend vermehrt ist, so dafs bei Einfuhr von 10 g Rohrzucker das Leberglykogen nach 15 Stunden, bei 20 g Zucker nach 20 Stunden, bei 30 g Zucker nach 26 Stunden überwiegt. Das Maximum des Muskelglykogens tritt unabhängig von der Gröfse der Rohrzuckereinfuhr nach 20—24 Stunden auf, das Maximum des Leberglykogens um so eher, je weniger Rohrzucker eingeführt wurde, und zwar nach 12—20 Stunden. (ZB. **27**. 215—27. Marburg. Laboratorium von KÜLZ.) BODLÄNDER

E. Külz, *Über Glykogenbildung im künstlich durchbluteten Muskel.* Nachdem durch die Verss. von CRAMER (**88**. 15.) bewiesen war, dafs der Glykogengehalt der rechten u. linken Körperhälfte der gleiche ist, war es möglich, durch Durchblutungsversuche eines Schenkels mit defibriniertem, traubenzuckerhaltigem Blute und des anderen mit defibriniertem Blute für sich festzustellen, ob die lebendige Muskulatur aus Traubenzucker Glykogen zu bilden im stande sei. Die Verss. wurden an den Hinterschenkeln von Hunden angestellt, unmittelbar nachdem die Tiere durch Entbluten getötet waren. In drei Verss., in denen die Durchblutung etwa 6 Stunden dauerte, ohne dafs die Reizbarkeit der Muskeln erlosch, ergab sich ein Mehrgehalt der von Traubenzuckerblut durchflossenen Schenkel von bezw. 0,4619 g, 0,4338 g und 0,1449 g Glykogen. Diesen Ergebnissen, die für eine Umbildung von Traubenzucker in Glykogen oder für eine Ersparnis des letzteren auf Kosten des ersteren sprechen, stehen die Resultate von acht Verss. entgegen, in denen der Glykogengehalt der mit Traubenzuckerblut durchbluteten Muskeln geringer war, als der der entsprechenden nicht mit Traubenzucker versehenen. Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs hier Nebenumstände, namentlich teilweises Absterben der Muskeln während des Vers., Ursachen der Abweichungen waren. (ZB. **27**. 236—46. Marburg.) BODLÄNDER.

E. Külz, *Über das Vorkommen einer linksdrehenden wahren Zuckerart im Harn.* Die bisherigen Beobachtungen über das Vorkommen einer linksdrehenden, vollkommen vergärbaren Substanz im diabetischen Harn mancher Personen liefern noch keinen scharfen Beweis, dafs wirklich in jenen Harnen Lävulose enthalten gewesen sei. Vf. hat den Harn einer Patientin, der, wie schon früher SEEGEN berichtet hat (Cm. **84**.

Nr. 43) genauer untersucht und daraus eine linksdrehende Substanz abgeschieden, die mit Hefe nur langsam und unvollständig vergor, süfs schmeckte und bei der Elementaranalyse Zahlen gab, die mit den für die Formel $C_6H_{12}O_6$ berechneten ziemlich genau stimmten. Krystallisiert konnte der Körper selbst nicht erhalten werden, wohl aber eine Phenylhydrazinverb., deren F. 205° und die Zus. mit den von E. Fischer für das Phenylglukosazon angegebenen übereinstimmten. Die Richtung der Drehung und deren Abnahme mit zunehmender Temperatur, sowie der Umstand, dafs der Körper die von Seliwanoff für Fruchtzucker angegebene Rk. gab, sprechen dafür, dafs *Lävulose* vorlag; dagegen spricht der Umstand, dafs die Substanz durch Bleiessig fällbar ist. Lävulose wird aus Harn durch Bleiessig nicht gefällt. Trotzdem ist es nicht unmöglich, dafs die Fällbarkeit des Körpers aus dem Harn durch besondere Umstände bedingt war, und dafs wirklich Lävulose vorlag. Vf. wird die Unters. noch fortsetzen. (ZB. **27**. 228—36. Marburg.) Bodländer.

A. Béchamp, *Bemerkungen über die Erscheinungen der Koagulierung.* Das Wort Koagulierung wird auf Erscheinungen angewandt, die sehr heterogener Natur sind. Man bezeichnet damit die spontane Gerinnung der Milch, die Caseïnausscheidung durch Säuren, die Caseïnausscheidung durch Lab, das Unlöslichwerden mancher Eiweifskörper, wenn sie durch A. gefällt, oder wenn ihre Lsgg. erhitzt werden, und des Fibrins beim Schlagen des Blutes. Bei der Koagulierung der Milch durch Zufügen einer Säure wird das Caseïn aus einer l. Alkaliverb. durch die Säure verdrängt und unl. oder wl. gemacht. Das Verhalten ist dasselbe wie das der SiO_2, wenn dieselbe aus den Alkalisilikaten durch eine stärkere Säure ausgeschieden wird. Das Caseïn l. sich in kohlensaurem Ammon und zeigt in der Lsg. eine Linksdrehung für mittleres gelbes Licht $\alpha = -130°$. Auch in W. l. sich Caseïn, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur 1,005 Tle. in 1000 Tln., beim K. des W. 2,37 in 1000. In wssr. Lsg. hat Caseïn $\alpha = -117°$. Wird Caseïn in W. auf 100° erwärmt, so schmilzt es, und die geschm. M. erstarrt beim Erkalten; sie l. sich aber wieder in Ammoncarbonat auf und wird aus der Lsg., wie sonst, durch Essigsäure ausgefällt. In der vom Caseïn abfiltrierten Molke sind zwei Eiweifskörper enthalten; beide sind darin in gelöstem Zustande enthalten. Der eine, das *Lactalbumin*, wird durch A. aus der Molke niedergeschlagen und ist dann in W. nicht mehr l. Er löst sich aber in einer Lsg. von Ammoncarbonat und wird aus ihr durch Essigs. gefällt. Kocht man Lactalbumin in W., so wird es hart und erweicht nicht wieder und hat seine Löslichkeit in Ammoncarbonat und sogar in verd. NH_3 verloren; es ist vollkommen koaguliert. Der andere Eiweifskörper der Milch, die *Galactozymase*, wird ebenfalls durch A. gefällt, ist aber auch nach der Fällung noch in W. l. Beim Kochen der wssr. Lsg. koaguliert die Galactozymase. Die Galactozymase verflüssigt Stärkekleister, ohne ihn in Zucker zu verwandeln. (BPar. [4.] **4**. 181—86.) Bodländer.

E. Külz und **A. E. Wright**, *Zur Kenntnis der Wirkungen des Phlorhizins, resp. Phloretins.* v. Mering hat die Beobachtung gemacht, dafs man durch Eingabe von Phlorhizin Hunde diabetisch machen könne; er will ferner beobachtet haben, dafs Hunde, die während der Karenz Phlorhizin erhielten, Traubenzucker ausschieden, während ihre Organe frei von Glykogen waren, und zieht daraus den Schlufs, dafs die Quelle des Traubenzuckers beim Diabetes nicht im Glykogen oder anderen Kohlehydraten zu suchen sei, sondern dafs der Traubenzucker durch Zerfall von Fett oder Eiweifs, wahrscheinlich dem letzteren, entstehe. Durch Eingabe von Phlorhizin während der Karenz habe man ein Mittel, Tiere glykogenfrei zu machen. Die Vff. haben 12 *Hunden* von 5150—33 720 g Gewicht nach einer Karenz von 2—13 Tagen Phlorhyzin in Mengen von 5,9—42 g eingegeben und sie dann noch 2—11 Tage fasten lassen; die Tiere schieden dabei durch den Harn 15,67—112,13 g Traubenzucker aus, enthielten aber, als sie getötet wurden, in der Leber noch 0,14—3,54% im ganzen,

ausschliefslich des Herzens, 3,7921—63,770 g Glykogen. Es sind also keineswegs die Tiere durch die von MERING vorgeschlagene Methode glykogenfrei geworden. Versuche an *Katzen* ergaben, dafs auch *Phloretin* Zuckerausscheidung bewirkt, und dafs dasselbe auch bei zehntägiger Karenz die Tiere nicht glykogenfrei macht; sie enthielten noch 1,85, bezw. 1,54 g Traubenzucker. Bei *Kaninchen* konnte weder durch Eingabe von Phlorhizin, noch von Phloretin Ausscheidung von Traubenzucker bewirkt werden. *Hühner* schieden nur Spuren von Zucker nach Phlorhizinzufuhr aus und enthielten nach sechstägiger Karenz noch 1,75—2,24 g Glykogen. *Frösche* schieden keinen Zucker nach Zufuhr von Phlorhizin aus. Die abweichenden Resultate der v. MERING-schen Versuche beruhen wahrscheinlich darauf, dafs v. MERING das Glykogen durch einfaches Auskochen mit W. auszuziehen versuchte, während man nach den Versuchen von KÜLZ die Organe mit Kalilauge aufschliefsen mufs. (ZB. **27**. 182—214. Marburg.) BODLÄNDER.

J. Woroschilsky, *Über die Wirkung des Urans.* Die physiologische Wirkung des Urans ist zuerst 1824 von J. TH. GMELIN, 1851 von LECONTE studiert worden, welch letzterer das Auftreten von viel Zucker im Harn als hervorragendstes Symptom hervorhebt. Vf. konstatiert in Übereinstimmung mit LECONTE u. CHITTENDEN, dafs Uran ein höchst intensives Gift ist. Zu seinen Verss. nahm Vf. das weinsaure Uranoxydnatron, weil dasselbe ein sehr ll. Doppelsalz u. am indifferentesten gegen Eiweifslösungen ist. Darst.: 10 g NO_3 werden mit 300 ccm 4%ig. Weinsäure gel. u. neutralisiert mit NaOH; Ferrocyankalium ruft in der Doppelsalzlösung nur Bräunung, Schwefelammonium einen gelben, in $(NH_4)_2CO_3$ l. Nd. hervor. Subkutane Dosen von 0,5—2 mg pro kg. Körpergewicht wirken bereits letal; in den ersten Tagen der Vergiftung jedoch äufsert sich dieselbe nur im pathologischen Harn, später mit um so gröfserer Energie. Das Krankheitsbild trägt einen ausgeprägt subkutanen Charakter u. ruft Gastroenteritis u. parenchymatöse u. hämorrhagische Nephritis u. Lähmungserscheinungen hervor. Die O-Abgabe des Hämoglobins wird behindert, wodurch intensive Ernährungsstörungen entstehen. Ferner steht damit ein gesteigerter Gewebszerfall im Zusammenhang u. die vorübergehende Glykosurie. Auf KOBERT's Antrag sind die l. Uransalze in die Giftliste des russischen Reiches aufgenommen worden. (ChZ. **14**. 1002—3. Dorpat.) HEFELMANN.

Agrikulturchemie.

Joulie, *Bildung und Konservierung des Düngers.* Nach den Verss. des Vf. verliert der Dünger bei seiner Gärung zwischen 11—50% seines Stickstoffes. Das einzige wirksame u. ökonomische Mittel, um diesen Verlust zu vermeiden, ist der Zusatz einer gewissen Menge Schwefelsäure. Statt die Löslichkeit der natürlichen Phosphate zu vermehren, vermindert umgekehrt die Gärung des Düngers die Löslichkeit der Phosphorsäure. (BPar. [3.] **4**. 1. [6/6.*].) SACHSSE.

J. M. Van Bemmelen, *Zusammensetzung der Ackererde.* Aus den früher (**90**. II. 267) mitgeteilten Analysen von Ackererden nimmt Vf. Anlafs zu einigen Betrachtungen allgemeiner Natur über die Zusammensetzung der Ackererde. (LVSt. **37**. 347—73.) SACHSSE.

J. M. Van Bemmelen, *Ursachen der Fruchtbarkeit des Urwaldbodens in Deli (Sumatra) und auf Java für die Tabakskultur und der Abnahme dieser Fruchtbarkeit.* Nach den Unterss. u. Betrachtungen des Vf. ist es dem frischen Waldboden, seiner Lockerheit, seinem Humusgehalte, den günstigen Regenverhältnissen u. wahrscheinlich auch der basischen Zus. des Verwitterungssilikates zuzuschreiben, dafs der vulkanische Thon in Deli, wenn für richtige Wasserabfuhr gesorgt wird, in einer ver-

hältnismäfsig kurzen Wachstumszeit so viel sämisches u. gut brennbares Tabaksblatt hervorbringen kann. Will man fortwährend diese feine Tabakssorte von guter Farbe, sämisch und gut brennbar erzeugen, dann ist man auf zeitweilige Wiederherstellung des Waldes an erster Stelle angewiesen. (LVSt. **37**. 374—407.) SACHSSE.

F. Nobbe, *Zweckmäfsigster Wärmegrad des Keimbettes für forstliche Samen.* Im allgemeinen hat sich eine konstante Temperatur von 20° bei den Keimkraftprüfungen der Mehrzahl landwirtschaftlicher Handelssamen als geeignet erwiesen. Es ist indes von v. LIEBENBERG beobachtet worden, dafs gewisse Samen eine zeitweilige Erhöhung der Temperatur, des Keimbettes mit einer rascheren Entwickelung, bez. einem höheren Keimungsprozent beantworten. Vf. hat aus diesem Anlafs die Wirkung einer erhöhten Temperatur namentlich auf die Samen verschiedener Forstgewächse untersucht u. kommt zu dem Ergebnis, den Keimprozefs zu prüfender Fichten- und Kiefernsamen bei einer gleichmäfsigen Temperatur von 20° verlaufen zu lassen, wie es an der Samenkontrollstation zu Tharandt von vornherein üblich gewesen, bei Erlen aber einen Wechsel zwischen 20 u. 30° zu verwenden. (LVSt. **37**. 458—63.) SACHSSE.

F. Nobbe, *Das numerische Verhältnis der im Saatbeet auflaufenden Kiefern- und Fichtenpflanzen zu der Menge ausgesäter Körner.* Die bei der Prüfung ermittelte Keimkraft gelangt auch auf dem Saatbeete zum klaren Ausdrucke. Es kommt nicht vor, dafs im Saatbeete mehr Pflanzen auflaufen, als die Vorprüfung ergeben hat, wohl aber fehlen an der nach der Vorprüfung zu erwartenden Zahl regelmäfsig 10 bis 18% Pflanzen, welche, wie vorauszusehen, den verschiedenartigen Angriffen, denen das Samenkorn im Boden, sowie die junge Keimpflanze in den ersten Lebensstadien ausgesetzt ist, zum Opfer gefallen sind. (LVSt. **37**. 463—65.) SACHSSE.

M. Märcker, *Phosphorsäurehaushalt der Zuckerrübenwirtschaften* (vgl. **90**. II. 116. 253). Aus den PETERMANN'schen Unterss. ergiebt sich wieder die allgemein bekannte Thatsache einer Depression des Zuckergehaltes der Rübe durch eine starke N-Gabe. Diese Folge einer solchen läfst sich durch gleichzeitige hohe Phosphorsäuregabe nicht beseitigen, und es ist daher verwerflich, wenn der rübenbauende Landwirt von den Fabriken an ein gewisses Verhältnis zwischen Phosphorsäure u. Stickstoff in der Düngung gebunden werden soll. Übrigens ist, wie Vf. beiläufig bemerkt, die Besorgnis vor der Schädlichkeit gröfserer N-Gaben glücklicherweise in den Kreisen der Fabrikanten im Schwinden, weil man erkennt, dafs die Auswahl einer nach rationellen Prinzipien gezüchteten Rübenvarietät, die mechanische Pflege u. vor allem die Standweite der Rübe mindestens ebenso wichtige Faktoren für die Erzielung einer zuckerreichen Rübe sind als die N-Düngung. Unter günstigen Verhältnissen kann man weit mehr N anwenden, als man früher geglaubt hat. Wenn bei Stallmistdüngung für die Zuckerrübe, welche immer mehr als vorteilhaft erkannt wird, ein Zwang zur Anwendung ungewöhnlich hoher Phosphorsäuregaben ausgeübt werden soll, so ist das entschieden unberechtigt.

Hat man es mit einer Wirtschaft zu thun, in welcher die Anhäufung grofser P_2O_5-Überschüsse durch die Düngung der vorangegangenen Jahre statistisch nachgewiesen werden kann, so kann man annehmen, dafs selbst die Zuckerrüben ohne besondere P_2O_5-Düngung angebaut werden können, ohne dafs ein Rückschlag in Quantität u. Qualität zu befürchten wäre. Einzelne Erfahrungen sprechen bereits für diese Annahme. Indes ist hierbei die Erscheinung zu berücksichtigen, dafs die mit starken P_2O_5-Düngungen versehenen Rüben in der Entwickelung den mit P_2O_5 nicht gedüngten in sonst günstigen Jahren, nicht immer, voraneilen. Dieser anfängliche Unterschied wird indes bald ausgeglichen, u. es ist alsdann ein Unterschied bis zum Ende der Vegetation nicht mehr zu bemerken. Sollte man das schnelle Treiben der Rüben für vorteilhaft halten, woran Vf. übrigens zweifelt, so genügt gewifs ein ver-

hältnismäfsig kleiner Überschufs, um den Rüben über einige Tage eines ausnahmsweise grofsen Bedarfs hinwegzuhelfen. Die Erscheinung des zeitweisen Zurückbleibens der Rüben zeigt sich auch bei den mit Thomasschlacke gedüngten, u. letztere scheint also nicht so schnell löslich zu sein, um in aufsergewöhnlichen Fällen vollkommen zu genügen. Bis zur Entscheidung durch Verss. will Vf. übrigens aus Gründen der Vorsicht nicht zu einer vollkommenen Enthaltung von P_2O_5-Düngung raten. Es wird aber ein Minimum genügen, etwa 10 Pfd. l. Phosphorsäure pro Morgen.

Wenn die Rüben mit Stallmist angebaut werden, so kann man die P_2O_5-Düngung ganz gewifs weglassen, wenn der Mist mit Superphosphatgips konserviert wurde. Auch ohne dies würde man eigentlich kein Bedenken gegen diese Unterlassung sehen können. Wer aber sein Gewissen beruhigen will, mag sich mit den obigen 10 Pfd. pro Morgen abfinden. Diese Vorschläge beziehen sich natürlich nur auf Wirtschaften, in welchen nachweislich seit langen Jahren mit der P_2O_5-Düngung ein Luxus getrieben wurde. Wo man sparsamer mit der P_2O_5 umgegangen ist, wird man natürlich vorsichtiger sein müssen, wahrscheinlich genügen aber auch in diesen Fällen 15 oder höchstens 20 Pfd. pro Morgen.

Vf. wendet sich nunmehr zu der Düngung der sonstigen für die Rübenwirtschaften wichtigen Kulturpflanzen. Nach Wagner's Rat (Anleitung zu rationellen Düngung mit Phosphorsäure) soll man den Boden so lange mit P_2O_5 anreichern, bis er einen genügenden Überschufs davon besitzt, und diesen soll man durch entsprechenden Ersatz der P_2O_5, welche die Ernten entziehen, erhalten. Hierbei kann es sich nur um einen so hohen Zuschufs von P_2O_5 in künstlichen Düngern handeln, als durch die natürlichen Quellen der Wirtschaft nicht geliefert wird. Da nun in den Rübenwirtschaften ein Defizit kaum existiert, oder doch sehr klein ist, so kann man für das Getreide die P_2O_5-Düngung ganz entbehren oder doch sehr einschränken, was in der Praxis der Rübenwirtschaften bereits geschieht. Besondere Rücksichten erfordert die Gerste, welche, wenn sie als Braugerste verwertet werden soll, proteïnarm bleiben mufs. Auch hier zeigen die Verss., dafs die Phosphorsäure auf die Qualität einen günstigen Einfluís nicht ausübt, und dafs eine im Preisverhältnisse zum Ausdruck kommende Beeinflussung des Proteïngehaltes der Gerste durch die P_2O_5-Düngung nicht hervorgebracht wird. Wird die Gerste, wie es allgemein üblich ist, nach den Zuckerrüben angebaut, welche vorläufig noch mit starken P_2O_5-Düngungen versehen werden, so dürfte sie gewifs noch im Boden genug davon vorfinden, um auch ohne eine neue Düngung zu geraten. Sollte es später üblich werden, die Rüben nicht mehr in einem so luxuriös bemessenen P_2O_5-Überschusse wie jetzt anzubauen, so wird vielleicht eine kleine Beidüngung mit P_2O_5 mit Rücksicht auf das Düngerbedürfnis der Gerste notwendig werden.

Das für die Gerste Gesagte gilt auch für den Weizen, namentlich auch für den Sommerweizen und für Hafer und Roggen. Mehrjährige Futterpflanzen wird man zweckmäfsig bei der Bestellung mit einer stärkeren P_2O_5-Düngung (Thomasschlacke) versehen, und vor allem wird man es den Wiesen, wenn sie nicht regelmäfsig gut überschwemmt werden, an einer P_2O_5-Düngung neben Kainit nicht fehlen lassen.

Für die Kartoffeln gilt dasselbe, wie für die Zuckerrüben, sie gehören zweifellos zu denjenigen Feldfrüchten, welche in den Rübenwirtschaften mit einer grofsen Einschränkung der P_2O_5-Gabe angebaut werden können. Wenn nun auf der einen Seite zu einer erheblichen Einschränkung der P_2O_5-Gabe geraten werden mufste, so ist andererseits darauf zu dringen, dafs die P_2O_5 zur Konservierung des Düngers in weit gröfserer Ausdehnung als bisher verwendet werde. (NZRb. **25**. 5—9. 7/7.) Sa.

M. Märcker, *Phosphorsäurehaushalt der Zuckerrübenwirtschaften.* Nach den Unterss. von Heiden u. Holdefleiss erleidet der Stalldünger beim Lagern sehr erhebliche Verluste in Form von freiem N. Man kann ungefähr annehmen, dafs 20—25% des N verloren gehen. Unter der Annahme, dafs ein Stück Grofsvieh

jährlich 360 Ztr. frischen Mist zu 0,4% N produziert, berechnet HOLDEFLEISS diesen Verlust auf 16,85 kg N, aber dieser Verlust bezieht sich auf eine ziemlich schwache Fütterung, während in den Zückerrübenwirtschaften erheblich N-reicher gefüttert wird. Man kann nach den vom Vf. angestellten Ermittelungen durchschnittlich eine tägliche N-Produktion von 0,25 kg im Stalldünger oder 91,25 kg u. bei 23,4% Verlust einen solchen von 21,35 kg pro Jahr und Haupt annehmen. Dieser Verlust würde mit Leichtigkeit zu vermeiden sein, denn nach HEIDEN und HOLDEFLEISS genügen schon täglich 0,15 Pfd. freier Phosphorsäure, wie sie in dem bekannten Superphosphatgipse enthalten ist, um eine Zers. des Stalldüngers unter Entwickelung von freiem N zu verhindern. Die Anwendung von Phosphorsäure zur Konservierung des N im Stalldünger macht sich reichlich bezahlt, u. jeder rationelle Landwirt muſs die Stalldüngerkonservierung ausführen. Wenn nun alle Wirtschaften eine N-Konservierung in rationeller Weise ausführen, so eröffnet sich damit für die Verwendung der P_2O_5 eine sehr lohnende Aussicht, welche zur Verwendung immerhin noch sehr groſser P_2O_5-Mengen in der Zukunft führen wird. Auf Grund einer Rechnung zeigt Vf., daſs sich bezüglich der P_2O_5 eine sehr günstige Bilanz in einer Rübenwirtschaft ganz von selbst herstellt. Wer seinen Stallmist in der richtigen Weise konserviert, braucht eigentlich für den Zukauf weiterer P_2O_5-Mengen nicht Sorge zu tragen, denn er erhält hierdurch den P_2O_5-Vorrat unverändert. Da man nun aber mit der Stallmist-, u. somit auch mit der P_2O_5-Düngung immer nur in einer gewissen Rotation kommen kann, so entsteht die Frage, ob man nicht inzwischen die besonders P_2O_5-bedürftigen Pflanzen, welche in dem alten, jedenfalls nicht ganz ll. Vorrate von P_2O_5 zeitweise nicht genügende Mengen finden könnten, mit einer Zwischendüngung mit P_2O_5 zu versehen hätte. Der Vf. möchte aus Gründen der Vorsicht dies nicht von der Hand weisen, wenigstens nicht so lange, als es nicht erwiesen ist, daſs man mit der Düngung durch den mit P_2O_5-konservierten Stallmist allein auskommt, aber es dürften doch wohl nur kleinere Mengen von P_2O_5 sein, die für die Deckung des zeitweiligen hohen Bedarfes gewisser Kulturpflanzen notwendig sein können.

Bekanntlich unterscheiden sich die Superphosphate von dem Superphosphatgipse dadurch, daſs letzterer vorwiegend freie Phosphorsäure, erstere aber sog. sauren phosphorsauren Kalk enthalten. Nach den Unterss. von v. KRAUSE (**90**. I. 1065) scheint indes das Monocalciumphosphat in sehr energischer Weise u. wahrscheinlich ebenso gut wie die freie P_2O_5 zu konservieren, u. man brauchte dann nur die Superphosphate, welche man bisher direkt auf den Acker gebracht hat, zur N-Konservierung auf den Stalldünger zu streuen und mit diesem auf das Feld zu bringen. (NZRb. **25**. 31—33. 21/7.) SACHSSE.

F. W. Woll, *Verluste von Stickstoff in eingesäuerten Futtermitteln.* Vf. antwortet auf die von KELLNER u. SOWANO (**90**. II. 257) an seiner Arbeit geübte Kritik. (LVSt. **37**. 466—69.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. C. Brögger, *Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der norwegischen Augit- und Nephelinsyenite.* (Forts. von S. 416.) 43. *Wöhlerit.* Kontrollmessungen ergeben nur geringe Abweichungen von dem von MORTON für Wöhlerit berechneten Axenverhältnisse: a : b : c = 1,0536 : 1 : 0,70878; ac = 71°3′, worüber ausführliche Winkeltabellen beigegeben sind. Die von P. T. CLEVE ausgeführte Analyse, bei welcher zum ersten Male der Gehalt an Fluor Berücksichtigung fand, ergab:

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Nb_2O_5	X[1]	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
30,12	0,42	16,11	12,85	0,66	0,48	1,26	1,00	0,12

[1] Ceritoxyde.

CaO	Na_2O	H_2O	Fl	Summe	X[2]	Rest	D.
26,95	7,50	0,74	2,98	101,19	1,24	99,95	3,442.

[2] Dem Fluor äquivalente Menge.

44. *Hiortdahlit*, Brögger. Das neue Mineral krystallisiert triklin mit den Axenverhältnissen a : b : c = 0,99805 : 1 : 0,35369; bc = 89° 30′ 57″; ac = 90° 29′ 6″; ab = 90° 6′ 10″. Die von P. T. Cleve an u. M. ausgesuchtem Materiale ausgeführte Analyse ergab:

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Fl	Summe
31,60	1,50	21,48	0,34	0,94	0,96	32,53	0,10	6,53	0,58	5,83	102,39.

Rest nach Abzug von 2,43% dem Fluor äquivalenter Menge Sauerstoff = 99,96. — D. 3,267 nach Brögger, wahrscheinlicher als der von Cleve angegebene Wert = 3,235.

Eine Diskussion der systematischen Stellung des Minerales führt zu dem Resultate, dafs es samt Wöhlerit, Låvenit und Rosenbuschit den *„Zirkonpyroxenen"* zuzuzählen ist.

45. *Rosenbuschit*, Brögger. Die Messungen der monoklinen Krystalle führen zu a : b : c = 1,1687 : 1 : 0,9776; ac = 78° 13′. Von P. T. Cleve's Analysen sei hier nur die letzte aufgeführt, da die frühere keine Rücksicht auf den Gehalt an Fluor nahm, dessen Höhe übrigens von H. Bäckström bestimmt wurde.

SiO_2	ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	X[1]	MnO	CaO	Na_2O	Fl	Summe	O[2]	Rest
31,36	20,10	6,85	1,00	0,33	1,39	24,87	9,93	5,83	101,66	2,45	99,21.

[1] Ceritoxyde? — [2] Dem Fluor äquivalente Menge Sauerstoff. — D. = 3,30—3,315.

Unter der Annahme, dafs das Fluor als $ZrOFl_2$ in der Verbindung enthalten ist, nimmt Brögger die Formel $6CaSiO_3.2Na_2ZrO_2Fl_2.TiSiO_3TiO_2$ an.

46. *Polymignyt.* Aus Messungen an einem sehr gut entwickelten Krystalle wird b : c = 0,71205 : 1 : 0,512105 berechnet, Gröfsen, von denen bewiesen wird, dafs sie sich mehr den für Äschynit gefundenen Zahlen als denen des Columbits, mit welchem man den Polymignyt hat in Bezug setzen wollen, nähern. Die von C. W. Blomstrand ausgeführte Analyse wird auf die Formel $10R(Ti_{1/2}Zr_{1/2})O_3 + R(Nb.Ta)_2O_5$ bezogen:

SiO_2	TiO_2	SnO_2	ZrO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	ThO_2	Ce_2O_3	La_2O_3[1]	Y_2O_3[2]
0,45	18,90	0,15	29,71	11,99	1,35	3,92	5,91	5,13	2,26

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	PbO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
0,19	7,66	2,08	1,32	6,98	0,16	0,39	0,77	0,59	0,28	100,19.

[1] Und Di_2O_3. — [2] Und Er_2O_3.

47—50. *Amphibole*: 47. *Tremolit* (?) wurde nur einmal beobachtet. — 48. Von *Arfvedsonit* kamen zum Vergleiche die grönländischen Krystalle zur Unters., welche viel gröfser entwickelt sind als die nur 1—4 mm messenden Kryställchen von Klein-Arö. Die besten Messungen der letzteren ergaben 0,54957 : 1 : 0,29751; ac = 75°44,5′. Hinsichtlich der Umwandelungen des grönländischen Vorkommens, werden Beobachtungen K. L. V. Steenstrup's und Analysen Kr. Rördam's publiziert. Die letzteren beziehen sich auf:

1. Bauschanalyse eines kleinen Krystalles. — 2. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet nach Abzug von 7,09% in Salzsäure löslichen Anteiles. — 3. Gröfserer Krystall nach Abzug von 8,09% löslichem. — 4. Derbes Stück nach Abzug von 9,40% löslichem.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	48,73	2,18	37,32	—	0,58	10,24	0,82	0,72	100,59
2.	52,12	2,33	32,33	—	0,62	10,95	0,88	0,77	100
3.	49,90	2,62	32,99	0,05	0,57	12,88	0,10	1,07	100,18
4.	49,50	2,75	32,86	0,06	0,60	13,01	—	1,53	100,31.

Während Sterenstrup den löslichen Anteil als Magneteisen bestimmt hatte, wies Brögger nach, daſs es sich in den meisten Fällen um Lepidomelan handele, der sich neben einem dem Akmit ähnlichen Minerale als Umwandelungsprodukt aus dem grönländischen Arfvedsonit bildet.

49. *Barkevikit*, Brögger, ist eine dem Arfvedsonit verwandte, aber nicht mit ihm identische Hornblende, durch Vorherrschen des Gehaltes an Eisenoxydul u. Natron, durch verhältnismäſsige Armut an Kalk u. Magnesia ausgezeichnet. Sie kommt als wesentlicher Bestandteil der typischen Augitsyenite, aber auch als Gangmineral vor. Mit den an Kalk u. Magnesia reicheren Hornblenden ist sie durch zahlreiche Übergänge verknüpft.

Breithaupt's *Pterolith* ist ein Umwandelungsprodukt des Barkevikits u. stellt ein Gemenge von mit Flufsspat reichlich imprägniertem Ägirin u. Lepidomelan dar.

50. *Ainigmatit* wird als identisch mit Förstner's *Cossyrit* angenommen; Krystallsystem, wie bei diesem triklin mit jedenfalls nur geringen Differenzen in den Axenverhältnissen. Die Zus. des grönländischen Änigmatits (vom norwegischen war wegen Kleinheit der Krystalle nicht genügendes Material beschaffbar) wurde von G. Forsberg der Formel $2Na_2Al_2Si_4O_{12}.2Ca(Fe.Mn.Mg)_2Si_4O_{12}.Fe_3(Fe_2)_2Si_2O_{12}.10(Na_2.K_2.Fe)_4(Si.Ti)_4O_{12}$ entsprechend, wie folgt gefunden:

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
37,92	7,57	5,81	3,23	35,88	1,00	1,36	0,33	6,58	0,51	100,19.

51. Vom *Katapleït* werden zwei Varietäten: gelber *Kalknatronkatapleït* u. blauer *Natronkatapleït* unterschieden, welche beide früher als hexagonal betrachtet wurden, sich aber jetzt unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen als monoklin mit $a:b:c = 1{,}7329:1:1{,}3618$; $ac = 89°\,48{,}5'$ erwiesen. Bei etwa 140° nimmt das Mineral die hexagonale Symmetrie an, u. zwar erscheint es wahrscheinlich, daſs es dann der rhomboedrischen Tetartoedrie angehört. Gegenüber dem an mehreren Fundorten, wenn auch niemals in gröſseren Mengen nachgewiesenen Kalknatronkatapleït, ist der Natronkatapleït seltener u. auf einen einzigen Ort, einen kleinen Gang auf der Insel Klein-Arö, beschränkt. Die von G. Forsberg (Nr. 1 u. 2) u. P. T. Cleve (Nr. 3 u. 4) gelieferten Analysen des gewöhnlichen Katapleïts (Nr. 1) u. des Natronkatapleïts (Nr. 2—4) ordnen sich gut der Formel $(Na_2.Ca.Fe)O.2H_2O.ZrO_2.3SiO_2$ unter:

	SiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
1.	41,56	32,53	1,02		5,21	9,74	9,35	99,41
2.	41,27	32,60	0,42	0,29	0,93	15,01	9,31	99,83
3.	43,92	30,80	—	0,10	0,81	15,05	9,24	99,92
4.	44,04	30,94	—	0,10	0,87	14,94	9,24	100,13.

52. *Cappelenit*, Brögger. Dieses nur in einem einzigen Krystall aufgefundene Mineral wurde als hexagonal mit $a:c = 1:1{,}2903$ bestimmt. P. T. Cleve's Analyse läſst sich auf $R^{VI}_2B^{VI}_2O^{XII}_6R^{IV}_2Si^{VIII}_2O^{XII}_6$ beziehen:

SiO_2	B_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	ThO_2	BaO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühv.	Summe
14,66	16,98[1]	52,62	2,97	1,29	0,80	8,29	0,67	0,53	0,22	0,61	100.

[1] Aus der Differenz best. — Die Abwesenheit von Fl u. Cl wurde ausdrücklich konstatiert. — D. 4,407.

53. *Melanocerit*, Brögger u. Cleve; 54. *Karyocerit*, Brögger. Zwei nahe verwandte, aber nicht identische Mineralien, wie die von P. T. Cleve ausgeführten Analysen zeigen: 1. *Melanocerit*. — 2. *Karyocerit*.

	SiO_2	Ta_2O_5	P_2O_5	CO_2	B_2O_3[1]	Fl	ZrO_2	CeO_2	ThO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3
1.	13,07	3,65	1,29	1,75	3,19	5,78	0,46	3,68	1,66	0,83	2,09	1,22
2.	12,97	3,11	0,86	0,35	4,70	5,63	0,47	5,89	13,64	0,87	1,36	0,66

[1] Aus der Differenz best.

	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe	O[2]	Rest	D.
1.	20,76	7,67	12,94	9,17[3]	8,62	0,14	1,45	3,01	102,43	2,43	100	4,129
2.	14,83	6,75	14,34	2,21[4]	7,37	0,17	1,42	4,77	102,37	2,37	100	4,295.

[2] Dem Fluor äquivalente Menge. — [3] Atomgew. 104,4. — [4] Atomgew. 101,3. — In Nr. 2 außerdem Spuren von Uran.

Auch krystallographisch sind beide Mineralien verwandt, aber nicht identisch: beide rhomboedrisch hexagonal, *Melanocerit* mit a : c = 1 : 1,25537 und einem dem Würfel sehr nahestehenden Rhomboeder (R = 90°58'), *Karyocerit* mit a : b = 1 : 1,1845 mit viel stumpferem Rhomboeder. Melanocerit stammt von der Insel Kjeö bei Barkevik, Melanocerit ist mit Sicherheit nur einmal auf den Arösscheeren vorgekommen.

55. *Tritomit* wurde nur krystallographisch untersucht, wobei sich herausstellte, daſs er dem tesseralen Systeme nicht angehöre, ob aber zum quadratischen (sphenoidisch-hemiëdrisch) oder hexagonalen Systeme (rhomboedrisch u. hemimorph), muſste unentschieden bleiben.

55 a. *Erdmannit* ist nach der Auffassung des Vfs. ein Gemenge von einem Melanoceritmineral mit Homilit.

56. *Eukolit.* Braune Krystalle von Eikaholmen bei Arö erwiesen sich als hexagonal-rhomboedrisch mit a : c = 1 : 2,0966. Ob ein orangefarbenes Mineral von Skudesundsakär bei Barkevik, auf welches sich P. T. Cleve's Analyse bezieht, vollkommen identisch mit Eukolit ist, konnte nicht endgültig entschieden werden: möglicherweise krystallisiert es monoklin.

SiO_2	ZrO_2	Nb_2O_5	Ce_2O_3	Y_2O_3	FeO	MnO	CaO	Na_2O
45,15	12,51	3,52	4,80	0,32	3,90	3,60	12,11	11,17
	K_2O	Glühv.	Cl	Summe	O[1]	Rest	D.	
	0,11	2,11	0,55	99,85	0,12	99,73	3,104.	

[1] Dem Chlor äquivalente Menge.

57. *Perowskit* wurde durch eine von G. Lindström ausgeführte qulitative Analyse identifiziert.

58. *Pyrochlor.* — 59. *Titanit* ist nicht häufig u. gehört meist der von Scheerer *Eukolit-Titanit* benannten Varietät an. Die Krystalle sind von prismatischem Typus nach c (Dana's und des Cloizeaux' Aufstellung). Eine von G. Lindström ausgeführte Analyse ergab:

SiO_2	ZrO_2	TiO_2	X[1]	Y[2]	CaO	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühv.	Summe	D.
30,22	0,18	34,78	2,57	0,59	24,38	3,84	0,50	0,86	0,27	0,31	98,58	3,59.

[1] Ceritoxyde. — [2] Yttererden.

60—62. *Feldspate* u. 63—69. *Zeolithe.* 60. *Albit* kommt teils als primärer Bestandteil der Gänge, teils als spätere Bildung auf Drusenräumen vor. Die unten reproduzierten Analysen beziehen sich auf das erstere Vorkommen.

61. *Kryptoperthit*, Brögger. Durch den Nachweis eines stetigen Überganges von mikroperthitischen Strukturen zu „submikroskopischen" wird es wahrscheinlich, daſs die als Natronorthoklase benannten farbenschillernden Feldspate von Frederiksvärn vielmehr als Kryptoperthite zu bezeichnen sind, sei es, daſs diese submikroskop. Verwachsungen von Orthoklas u. Albitlamellen ursprünglich sind, sei es, daſs hier, wie für gewisse Vorkommnisse sich als wahrscheinlicher ergiebt, durch eine spätere Spaltung des ursprünglich auskrystallisierten Natronorthoklas entstehen. Der Farbenschimmer tritt nur bei solchen Kryptoperthiten auf und scheint in Verb. mit einer anfangenden Zers. zu stehen, durch welche sekundäre Teilungsflächen, bald nach $\infty P \infty$, bald nach $8 P \infty$, längs den Flächen der kryptoperthitischen Verwachsungen von Albit und Orthoklas entstehen. — Von den Analysen beziehen sich

Nr. 5 u. 7 auf den farbenschillernden Feldspat von Frederiksvärn, speziell Nr. 5 auf das Vorkommen von Udkikső, Nr. 7 auf dasjenige von Bäkkelökken. Die erstere Analyse führt auf einen Perthit aus 20 Or + 25 Ab + 2 An, letztere auf 20 Or + 20 Ab, Gemenge, welche unter Nr. 6 und 8 berechnet sind. Die Analysen Nr. 9 und 10 betreffen den ebenfalls farbenschillernden *Murchinsonit* von Ula, wonach auch hier ein aus 1 Or und 2 Pl bestehender Kryptoperthit vorliegt, der Plagioklas aus etwa 1 An auf 11,5 Ab zusammengesetzt. Noch ist die Notiz beigefügt, dafs auch der *Mikrofelsit* nach der Meinung des Vf. als eine submikroskopische Verwachsung von Orthoklas und Quarz aufzufassen ist.

61 a. Auf anderen Gängen sind die Feldspate *Mikroperthite*, und zwar zum Teil Orthoklasmikroperthite, zum Teil Mikroklinmikroperthite.

62. *Mikroklin* kommt aufgewachsen in Drusenräumen der Gänge vor.

63. *Analcim* (Eudnophit). Die Zugehörigkeit der Weibye'schen Spezies Eudnophit zu Analcim wird schlagend bewiesen und die Angaben des genannten Autors hinsichtlich der Krystallwinkel dadurch erklärt, dafs derselbe irrtümlicher Weise Feldspat der Messung unterworfen hatte. Ausführliche optische Unterss. ergeben sowohl für die Eudnophit-Analcime, als auch für sonstige norwegische Vorkommnisse das auch für andere Analcime gefundene Resultat, dafs sich nur in den seltensten Fällen noch isotrope Partien nachweisen lassen, dafs vielmehr durch komplizierten Zwillingsbau sekundärer Natur die Analcimsubstanz zu einer wesentlich triklin reagierenden geworden ist. Äufserlich begrenzt sind die Analcime meist durch 202, selten mit untergeordnetem Würfel, der nur einmal als vorwaltende Form beobachtet wurde. Von den Analysen beziehen sich Nr. 11 und 12 auf Analcim von Klein-Arö, der sich doppelbrechend mit isotropen zentralen Partien erwies, Nr. 13 auf einen isotropen gelben Analcim von Eikaholmen. Nr. 14 giebt die aus der Formel berechneten Werte.

64. *Eudidymit* nennt Brögger einen neuen Zeolith, der sich in tafelförmigen Krystallen auf den Inseln des Langesundfjord vorfindet. Die Messungen ergaben ein monoklines System mit a : b : c = 1,71069 : 1 : 1,107113. Die unter Nr. 19 reproduzierte Analyse rührt von G. Flink her, der die Beryllerde zuerst als Thonerde bestimmt hatte, bis die von A. E. Nordenskiöld ausgeführte Unters. (Nr. 20) das Verhältnis richtig stellte. Nr. 21 giebt die Werte der Formel $NaHBeSi_3O_8$. — Auffallend erscheint die Altersfolge der Zeolithe: dem Eudidymit voraus geht Analcim, ihm folgt Natrolith; der Berylliumzeolith wird also der Zeit der Bildung nach von zwei Aluminiumzeolithen eingerahmt.

65. *Natrolith*. a. *Radiolith*. Der Name wird als Bezeichnung der teils gut krystallisierten, teils büscheligen Natrolithvarietäten, welche als Ausfüllungen der Drusen vorkommen, präzisiert. Die krystallographischen und optischen Unterss., an welchen sich auch Jürgensen, G. Flink und J. Lorenzen beteiligen, ergeben, dafs nur ein Teil der Krystalle ungezwungen auf ein rhombisches System mit a : b = 0,981942 : 1 : 0,353447 beziehbar sind, andere dagegen auf ein monoklines mit a : b : c = 1,01649 : 1 : 0,359907; ac = 89° 54′ 52″ hinweisen. J. Lorenzen untersuchte speziell die optischen Änderungen bei Erhöhung der Temperatur und fand, dafs bei zunehmender Temperatur der Axenwinkel zuerst schneller, dann langsamer abnimmt: er beträgt bei 15° = 98° 58′, bei 307,9° = 90° 55′. Von den Analysen beziehen sich Nr. 15 und 16 auf monoklinen Natrolith von der Insel Klein-Arö, Nr. 17 auf rhombischen von den Aröscheeren. Als wahrscheinlichste Erklärung der krystallographischen Differenz nimmt der Vf. an, dafs sowohl die reine Natriumverb. $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ + 2 aq, als auch eine isomorphe Mischung derselben mit nicht zu viel der entsprechenden Kalkverbindung rhombisch krystallisieren, dafs aber eine Beimengung des gleich zusammengesetzten Kaliumsalzes die monokline Form bedinge. — Vom b. *Eisennatrolith* stellt die Unters. u. M. fest, dafs der Gehalt an Eisen nicht der

Natrolithmischung selbst angehört, sondern von einem beigemengten Mineral, vermutlich Stilpnomelan, herrührt. — c. *Bergmannit*. Die unter diesem Namen zusammengefafsten Spreusteine müssen als Natrolith- und Hydronephelitspreusteine unterschieden werden, von denen die ersteren vorwiegend aus Sodalith, seltener aus Cancrinit entstehen. Ferner giebt die Unters. u. M. das Resultat, dafs nur die Hauptmasse der Spreusteine aus Natrolith besteht, dafs demselben Diaspor, Hydrargyllit, Thomsonit, Analcim, auch Hydronephelit u. s. w. beigemengt ist; Quarz, der von anderer Seite angegeben wird, konnte nicht beobachtet werden. Der vorwiegend aus Hydronephelit bestehende „Spreustein" stammt vom Eläolith ab. — d. *Brevicit* ist — wie die Analyse Nr. 18 zeigt — ein grofsstrahliger, rhombischer Radiolith; Fundort: Smedholmen.

Für 66. *Thomsonit*, wird nach Kontrollmessungen das Axenverhältnis a : b : c = 0,99324 : 1 : 1,00662 angegeben. — 67. Über *Hydronephelit* nnd *Ranit* vgl. oben unter Nr. 36 und 65. — 68. *Apophyllit* ist nicht selten, aber auch nicht weit verbreitet. — 69. *Desmin* ist nicht selten. — Als Anhang zur Zeolithgruppe wird der *Harmotom* besprochen, da er auf den betreffenden Gängen nicht vorkommt, sondern in den Nordmakiten des Tonsenås bei Christiania. Er bildet hier einfache Durchkreuzungszwillinge nach dem Gesetz: Zwillingsebene oP (001). D. = 2,431.

Analysen der *Feldspate* und *Zeolithe*: 1. — *Albit*; 1. und 2. von Frl. v. HALL analysiert; 3. von P. E. JOHANSSON; 4. Mittel. 5—9. *Mikroperthit*; 5. u. 7. Analysen von G. FLINK; 6. u. 8. Werte der oben angegebenen Formeln; 9. u. 10. *Murchisonit*; 9. von A. STENBERG; 10. von H. HEDSTRÖM analysiert; 11—14. *Analcim*; 11. von JOHNSSON; 12. von LANGLET; 13. von W. C. BRÖGGER untersucht; 14. Werte der Formel. — 15—17. *Natrolith*: 15. von Frl. A. v. HALL; 16. von E. WICKSTRÖM; 17. von E. KNUTSEN analysiert. — 18. *Brevicit*, von G. PAIJKUL analysiert. — 19—21. *Eudidymit*: 19. G. FLINK's korr. Analyse; 20. A. E. NORDENSKIÖLD's Analyse; 21. Werte der Formel.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	D.
1.	68,04	19,55	—	0,39	11,63	0,60	—	100,21	n. best.
2.	68,16	19,62	—	0,37	nicht bestimmt			—	„
3.	67,78	19,40	—	0,43	11,38	0,88	—	99,87	„
4.	67,99	19,52	—	0,40	11,51	0,74	—	100,16	—
5.	66,08	18,77	—	0,37	6,54	7,68	—	99,44	2,586
6.	66,26	19,44	—	0,46	6,25	7,59	—	100	—
7.	66,21	19,16	—	—	8,02[1]	7,38	—	100,77	2,586
8.	66,97	19,10	—	—	6,92	7,00	—	100	—
9.	65,08	18,04	1,81	1,38	7,48	5,32	0,54	99,65	2,599—2,602
10.	64,96	19,32	0,98	1,19	7,26	5,84	0,29	99,84	
11.	53,70	24,10	—	0,44	15,06	—	8,35	101,65	n. best.
12.	53,00	23,59	—	0,02	15,22	—	8,00	99,83	„
13.	53,19	24,77	—	—	14,63	—	8,26	100,85	2,263
14.	54,54	23,18	—	—	14,10	—	8,18	100	—
15.	47,33	26,82	—	0,15	15,41	1,17	9,43	100,31	2,25
16.	47,60	27,12	—	—	15,68	—	9,50	99,90	
17.	47,92	26,80	—	—	16,25	0,26	9,51	100,74	n. best.
18.	46,72	26,59	—	Spur	16,82	—	9,73	99,86	„

[1] Der Wert ist zu hoch; richtiger ist 7,25%: Differenz gegen 100.

	SiO_2	BeO	Na_2O	MgO	H_2O	Summe	D.
19.	72,19	11,15	12,66	—	3,84	99,84	2,553
20.	73,11	10,12	12,24	Spur	3,79	99,76	—
21.	73,44	10,24	12,65	—	3,67	100	—

70. *Kalkspat* ist sehr selten; auf den Arösecheeren kommen kleine derbe Stücke vor, welche ausgezeichnet nach oR teilbar sind.

71. *Weibyeït* u. 72. *Parisit.* Als Neubildungen auf dem Endidymit von Ober-Arö finden sich zwei Mineralien vor, von denen das eine, hexagonal krystallisierend, als *Parisit* oder doch als ein naher Verwandter desselben bestimmt werden konnte. Das andere, scheinbar quadratische, krystallisiert nach den Resultaten der optischen Unters. rhombisch mit $a:b:c = 0{,}9999:1:0{,}64$, soweit die Messungen eine solche Berechnung zuliefsen. Die von G. Forsberg ausgeführte Analyse konnte sich bei dem innigen Gemenge, in welchem beide Mineralien vorkommen, nur auf beide gleichzeitig beziehen. Sie ergab:

CO_2	Ce_2O_3	La_2O_3	Di_2O_3	CaO	SrO	Fl	O[1]	Summe	O[2]	Rest
19,16	35,38	31,58		3,42	0,97	5,04	0,23	95,78	2,12	93,66.

[1] Superoxydsauerstoff. — [2] Dem Fluor äquivalente Sauerstoffmenge.

Der 6,34% betragende Verlust ist wohl zum Teil W.

Bringt man, da sich das neue Mineral, *Weibyeït*, spektralanalytisch als calcium- u. strontiumfrei erwies, Parisit nach der Formel $CaCe_2Fl_2C_2O_6$ in Abzug, so würde der Weibyeït etwa $Ce_2Fl_3C_2O_6$ zusammengesetzt sein.

In einem Nachtrage wird *Turmalin* als in schwarzen Rosetten am Langesundfjord (Arö?) vorkommend erwähnt. (ZKr. **16**. 1—235. [Allgem. Teil.] 1—663. [Spezieller Teil.] 9/5. [4/4.] Stockholm.) Nies.

F. A. Genth, *Beiträge zur Mineralogie. Nr. 48.* 1. *Tetradymit.* Krystallinische Partien, höchst selten mit undeutlichen, vielleicht rhombischen Krystallen, wurden in eisenschüssigem Quarz etwa 3 km südlich von Bradshaw City, Yavapai County, Arizona, aufgefunden, bisweilen mit einer Zersetzungssubstanz (Montanit?) bedeckt. Nach Abzug von 15,6% Quarz u. 1,8% Eisenoxyd ergab die Anal. 4,50% S, 33,25% Te u. 62,23% Bi (Summe = 99,98), was der Formel $Bi_2(S_{1/2}Te_{3/2})_3$ entspricht u., falls die Beobachtung rhombischer Krystalle sich bewahrheiten sollte, die Zugehörigkeit des Minerals zur Antimonglanzreihe beweisen würde.

2. *Eisenkies.* Bis zu 2 mm grofse, oktaedrische Krystalle vom French Creek, Chester County, Pennsylvanien, wurden der Anal. unterworfen:

S	As	Cu	Ni	Co	Fe	Summe
54,08	0,20	0,05	0,18	1,75	44,24	100,50.

Sowohl den Eisenkies, als auch Kalkspat u. Byssolith überziehende dünne Krusten scheinen einem *Kobaltarseniat* mit isomorpher Vertretung des Kobalts durch Kalk oder Magnesia anzugehören.

3. *Quarz in Pseudomorphosen nach Antimonglanz.* Es handelt sich teils um Gemenge von Quarz mit einem weifsen Mineral, mitunter noch von einer Hast Antimonglanz umgeben, teils um vollkommene Verdrängungspseudomorphosen von gelblich weifsem Quarz nach Antimonglanz. Im Quarz ist eine Spur von Antimonoxyd nachweisbar. Der Fundort ist Durango, Mexico.

4. *Gold in (angeblichem) Türkis von Los Cerillos, Mexico.* Die Bestimmung des tragenden Minerals als Türkis erwies sich als falsch: in dem einen Fall (Anal. Nr. 1) handelte es sich um einen chromhaltigen Thon, im zweiten (Anal. Nr. 2) um einen Quarz, durch eine Beimengung von etwa 19% Kieselkupfer blau gefärbt. Um die grofse Verschiedenheit gegenüber Türkis zu zeigen, ist unter Nr. 3 die Anal. eines *Türkises* desselben Fundortes beigegeben:

	Glühv.	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CuO	P_2O_5	Summe	D.
1.	14,30	46,19	38,82	0,82	—	—	—	100,13	2,487
2.	4,44	86,75	—	—	—	8,60	—	99,79	—
3.	19,93	1,42	40,81	—	2,19	8,83	26,52	99,70	—

5. *Zirkon* von der unten gegebenen Zus. kommt, nicht häufig, mit dem Monazit in Mars Hill, Madison County, Nordcarolina, vor. Der unters. Krystall war 40 : 23 mm groſs, rauh u. unregelmäſsig, so daſs Prisma u. einzelne Pyramidenflächen nur undeutlich erkennbar waren:

Glühv.	SiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	Summe	D.
1,20	31,83	63,42	3,23	99,68	4,507.

6. *Skapolith* kommt in der Elizabethgrube, French Creek, Chester County, Pennsylvanien, in der Tiefe von 120 m ziemlich selten in kleinen Krystallen vor, welche zusammen mit dem unter Nr. 7 analysierten Granat, Magneteisen u. Eisenkies und etwas Granat die Hohlräume eines Hessonit ausfüllen, aus welchem sie offenbar entstanden sind:

	Glühv.	CO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Summe
1.	1,50	2,63	52,30	23,68	0,58	0,05	12,36	6,29	0,77	100,06
2.	1,51	n. bst.	52,26	24,15	0,43	0,16	11,76	n. bst.	n. bst.	—

D. = 2,675.

7. *Granat*, welcher aus der Umwandlung von Hessonit entstanden ist (vgl. Nr. 6). Er zeigt mitunter rhombendodekaedrische u. trapezoedrische Flächen u. ist mit einer dünnen Haut des ehemaligen Hessonits überzogen (Anal. Nr. 1 u. 2).

8. *Titanhaltiger Granat*, derb, mit bloſsen Andeutungen dodekaedrischer Flächen von der Jones Grube am Green River, Henderson County, Nordcarolina (Anal. Nr. 3):

Glühv.	CO_2	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe	D.
0,51	1,71	41,42	—	18,09	10,81	—	0,88	0,59	26,19	100,20	3,390
n. bst.		41,69	—	18,37	10,27	—	0,93	0,52	26,10	—	—
0,55	—	35,56	4,58	4,43	20,51	1,88	—	0,17	31,90	99,58	3,738.

9. *Allanit*, welcher auf der bekannten Corundlagerstätte in Nordcarolina vorkommt: 1. sammtschwarz mit einer weiſslichen Zersetzungsrinde versehen; 2. tief dunkelschwarz, mit erdiger Rinde:

	Glühv.	SiO_2	ThO_2	TiO_2	CeO_2	La_2O_3*	Y_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
1.	2,25	31,67	0,33	—	23,98		0,36	12,20	4,42	10,89	2,52	2,08	9,37
2.	2,63	32,04	—	0,12	12,91	10,24	0,33	14,02	7,17	7,52	0,37	1,47	11,34

Summen: 1. — 100,07; 2. — 100,16. — D.: 1. — 3,546; 2. — 3,491.

* Und Di_2O_3.

10. *Lettsomit von Arizona und Utah.* Das von der Copper Mountain Grube bei Morenci, Graham County, Arizona, stammende Mineral kommt in Büscheln (Anal. Nr. 1) u. radialen Fasern (Anal. Nr. 2 u. 3) in kieseliger Gangmasse vor, oft durch Verlust des Kupferoxyds in ein gelblich weiſses Mineral umgewandelt. Ein zweites Vorkommen (Anal. Nr. 5) stammt von Copperopolis, früher American Eagle Grube, Bingham District, Utah, u. bildet sammtartige Überzüge über einem Gemenge von Thon u. Lettsomit. Die Analysen stimmen, wenn man einen kleinen Verlust an Kupferoxyd durch beginnende Zersetzung annimmt, auf die Formel $Cu_4Al_2(OH)_{12}.SO_4 + H_2O$ (Nr. 6):

1—3. Arizona. — 4. Mittel aus Nr. 1—3. — 5. Utah. — 6. Formel.

	SO_3	CuO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Unl.	Summe	D.
1.	12,38	47,40	15,71	0,80	n. bst.	0,46	—	2,737
2.	34,47[1]	46,34	16,94	1,61	n. bst.	0,38	99,74	—
3.	12,59	46,39	16,77	1,64	21,89	0,48	99,76	—

[1] Und W. —

4.	12,49	46,71	16,47	1,34	21,89	0,44	99,34	—
5.	12,60	49,54	15,45	0,91	21,40**	—	100	—
6.	12,56	49,23	15,88	—	22,43	—	100	—

[1] Durch die Differenz best.

(Sil. [3.] **40**. 114—20. 1/8. [6/4.] Philadelphia.) NIES.

W. L. Dudley, *Ein merkwürdiges Vorkommen von Vivianit.* In einem Thone am Ufer des Cumberlandflusses, 3 km oberhalb Eddyville, Kentucky, wurden, offenbar noch in ursprünglicher Stellung 0,5—2 cm dicke u. 6—12 cm lange Wurzelstücke aufgefunden, welche z. Tl. gänzlich in Vivianit umgewandelt waren. Eine Unters. u. M., ausgeführt von J. M. SAFFORD, ergab Abstammung von Coniferen. Die Anal. führt zur Formel $2Fe_3P_2O_8 + Al_6Fe_2P_4O_{22} + 17H_2O$, welche sich als ein Gemenge aus $2(Fe_3P_2O_8 + 8H_2O)$ (Vivianit) mit $Al_6Fe_2P_4O_{22} + H_2O$ auffassen läßt:

H_2O^*	H_2O^{**}	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	P_2O_5	Unl.	Summe
10,59	7,24	17,74	9,35	24,58	0,59	0,43	27,71	1,84	100,07

* Bei 100°. — ** Bei 230°.

(Sil. [3.] **40**. 120—21. 1/8. [21/3.] Nashville. Tennessee. Chem. Lab. d. Vanderbilt-Universität.) NIES.

J. P. Kimball, *Die Eisenerzlager am Hudson in Columbia County, New-York.* Mit einer Tafel (geologischer Karte). Der Arbeit von wesentlich stratigraphischem Inhalt sind folgende Analysen des geglühten Materials zu entnehmen:

	FeO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	SiO_2	MnO	S	Summe	Fe
1.	2,78	68,23	7,07	2,27	3,36	0,06	11,65	2,92	0,62	99,96	49,92
2.	—	65,73	5,72	3,01	4,35	0,32	17,18	2,66	0,78	99,75	46,70

(Sil. [3.] **40**. 155—60. 1/8. [26/4.] Washington.) NIES.

J. D. Robertson, *Über eine neue Varietät von Schwefelzink aus Cherokee County, Kansas.* Die weiße, amorphe M. von der unten gegebenen Zus. tritt in beträchtlichen Mengen auf einer aus gewöhnlicher Zinkblende u. Bleiglanz bestehenden Lagerstätte in Galena, Kansas, auf. Zahlreiche Höhlungen im kieseligen Bergmittel, welche auf Formen der Zinkblende hinweisen, zeigen, daß diese oft durch Oxydation zerstört u. weggeführt wurde, u. auf eine wiederholte Desoxydation solchen Zinksulfats glaubt der Vf. das Auftreten der neuen Modifikation des Schwefelzinks zurückführen zu sollen:

Unl.	Zn	S	Fe_2O_3	Summe
2,52	63,70	30,77	2,40	99,39

(Sil. [3.] **40**. 160—61. 1/8.) NIES.

F. P. Venable, *Zwei neue Meteoreisen.* 1. *Von Rockingham County, Nordcarolina.* Die 11,5 kg schwere, 270 zu 210 zu 10—70 mm große M. wurde um 1846 auf der Deep Springs Farm gefunden. Sie ist mit einer dicken Rostkruste umgeben u. enthält regelmäßig verteiltes Chloreisen, das stellenweise ausschwitzt. Anätzen erzeugte nur schwache Figuren (Anal. Nr. 1). 2. *Von Henry County, Virginia.* Die 60 zu 70 zu 75 mm große u. 1,7 kg schwere M. wurde nahe dem Smith River in der genannten County 1889 gefunden u. ist durch eine die M. durchsetzende Spaltbarkeit oder Absonderung ausgezeichnet. Ein starkes Ausschwitzen beweist die Ggw. von viel Chloreisen; Die WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren sind selbst ohne Anätzen sehr deutlich (Anal. Nr. 2):

	Fe	Ni	Co	P	Cl	SiO_2	Summe
1.	87,01	11,69	0,79	0,04	0,39	0,53	100,45
2.	90,54	7,70	0,94	0,13	0,35	0,04	99,70.

(Sil. [3.] **40**. 161—63. 1/8. [Mai.] Univ. von Nordcarolina.) NIES.

C. G. Knott u. C. M. Smith, *Die Eruption des Bandai-san.* Dieser Publikation der „Seismological Society of Japan" ist eine Reproduktion der früher zitierten Arbeit von SEKIYA und KIKUCHI (vgl. C. **90**. I. 345) beigefügt. (Sil. [3.] **40**. 169 bis 170. 1/8.) NIES.

A. Lacroix, *Krystallographische und optische Eigenschaften von in überhitztem Wasser dargestellten Pyroxen.* Schon vor 23 Jahren von DAUBRÉE zusammen mit krystallisiertem Quarz erhalten, wurde dieser Pyroxen neuerdings vom Vf. genauer unters. Etwa 0,1 mm grofs von der Kombination: ∞P (110); $\infty P\infty$ (100); $\infty P\infty$ (010); $+P$ ($\bar{1}11$) (∞P und P sind stark entwickelt, die Pinakoide nur schwach), haben die Krystalle den Habitus des Augites aus basaltischen Tuffen, sind nach dem Orthopinakoid verzwillingt und pleochroitisch. Die Ebene der optischen Axen liegt im $\infty P\infty$. Der Winkel der optischen Axen um die spitze Bissectrix beträgt 60°; $\gamma - \alpha = 0{,}025$. Optischer Charakter ist positiv. (Cr. **110**. 1375. [30/6.*].) SAUER.

H. Lasne, *Gleichheit der Zusammensetzung einiger sedimentärer Phosphate mit Apatit.* Auf grund unrichtiger Analysen hat man bisher falsche Vorstellungen über die Phosphate der Sedimentärformationen gewonnen. Nachdem Vf. unternommen hatte, möglichst genaue Fluorbestimmungen auszuführen, gelang es ihm nachzuweisen, dafs fast alle Phosphate, so verschieden auch in ihrem äufseren Aussehen, aus dem Lias, Gault, Senon des Pariser Beckens und Belgiens Fluorphosphate darstellen (1 Äq. Fluor auf 3 Phosphor), in welchen die Säuren genau die Basen sättigen, ohne einen nicht unterbringbaren Überschufs von Kalk aufzuweisen; sie sind naturgemäfs in verschiedenen Graden vermischt mit Sand, Thon, Eisenoxyd, Calciumsulfat und Calciumcarbonat. (Cr. **110**. 1376—77. [30/6.*].) SAUER.

W. Vernadsky, *Über die künstliche Darstellung des Sillimanit und die mineralogische Zusammensetzung des Porzellans.* Bei einer Temperatur von 1350° wird Disthen in Sillimanit umgewandelt; bei der gleichen Temperatur erfolgt die Umwandlung des Andalusit in Sillimanit, wobei die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren u. ihren optischen Charakter verändern. Beim Erhitzen von reinem Pulver von Thonerde und Kieselsäure in FORQUIGNON'schen Ofen bis zur Weifsglut erhält man ein milchiges, sehr hartes Glas ($2SiO_2$, $1Al_2O_3$), welches bei mkr. Unters. sich von rhombischen, zuweilen sternförmig gruppierten Nädelchen durchsetzt zeigt, in welchen c = c ist. Da die glasige Masse leicht durch kalte HF sich zersetzt, die Nädelchen aber widerstehen, so war es leicht, sie zu isolieren. Eine mit 0,434 g ausgeführte Analyse ergab:

	SiO_2	Al_2O_3
gef.	37,31	63,65
ber.	37,02	62,98.

Die Nädelchen sind demnach u. auf grund des optischen Charakters Sillimanit, die amorphe Masse aber fast reine SiO_2. Wurde dem Thonerdekieselsäuregemisch eine geringe Menge MgO (2—3%) zugefügt, so entstanden die Nädelchen reichlicher, ohne dafs MgO in die Verb. eintrat.

Die durch Erhitzung von Topas, Dumortierit, Kaolin u. Thon entstandenen Neubildungen bestehen vorwiegend aus diesen Kryställchen. Man wufste schon lange, dafs in dem Porzellan krystallinische Elemente reichlichst vorhanden seien. Ein Dünnschliff von Sèvresporzellan zeigte in der That die gleichen, allerdings höchst winzigen, mit Sillimanit im optischen Verhalten übereinstimmenden Nädelchen; in einigen Porzellansorten setzen sie bis zu 30% der Masse zusammen; es wurde versucht, sie zu isolieren. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3
29,7	70,3

stimmt demnach nicht auf Sillimanit; doch ist bei der Winzigkeit der Mikrolithen eine Vermischung mit Thonerde nicht ausgeschlossen; merkwürdig ist nur, dafs Ste.-Claire Deville ein Krystallprodukt aus dem Porzellan isolierte (Cr. **52**. 781), welches fast genau dieselbe abweichende Zus. ergab, nämlich 29,3 SiO_2, 70,6 Al_2O_3. (Cr. **110**. 1377—80. [30/6.*].) Sauer.

J. Niedzwiedzki, *Neuvorkommnisse von Mineralien.* Bei dem in Angriff genommenen Abbaue des Kainitlagers von Kalusz in Ostgalizien fanden sich Pikromerit (Schönit) in reinen glasartig-farblosen Partien u. Sylvin zusammen mit grauem Thone. Die Zus. des ersteren ergab sich zu:

H_2O	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	Cl
26,71	39,78	10,01	22,35	1,54	0,48,

welche sehr gut zu der Formel: $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$ pafst. Bei nahe 100° entweichen 17,72% H_2O, entsprechend $4H_2O$. Sylvin tritt aufserdem als Überzug auf bearbeiteten Holzstücken auf, hat sich also erst seit Eröffnung des Bergbaues (1870) bilden können. (VWi. 1890. 149—51. [8/4.*].) Sauer.

H. B. v. Foullon, *Über krystalline Gesteine aus dem Baba-Dagh im nordöstlichen Karien in Kleinasien.* Die Gesteine hat G. v. Bukowski bei einer zweimaligen Kreuzung des Baba-Dagh gesammelt; vorherrschend sind licht gefärbte krystalline Kalke mit denen helle dünnplattige oder flaserige Glimmerschiefer wechsellagern. Die näheren Bestandteile dieser sind: Quarz, Muskovit, Biotit, Feldspat, Hornblende, Granat, Lagen rhomboedrischer Carbonate, Rutil, Turmalin, kohlige Substanz, Magnetit. Tritt der Glimmer zurück, so entstehen Abänderungen, die fast nur aus Quarz u. Ankerit sich zusammensetzen u. dem alpinen Weifsteine gleichen; andere Mineralkombinationen dieser Gesteinsserie bestehen aus dicken, von Einschlüssen wimmelnden Hornblendekrystalloiden, reichlich Carbonaten, Quarz, wenig Feldspat und Rutil. Eigentliche Chloritschiefer mit wechselnden Mengen von Hornblende, Quarz, reichlichem zwillingsgestreiftem Feldspat, Magnetit, Eisenglanz u. Carbonaten gehen ebenfalls in Carbonatgesteine über; auch Epidot führende Gesteine fehlen nicht, besonders aber merkwürdig ist, dafs die so seltenen Piemontitschiefer (Manganepidot) aus Piemontit, Quarz, wenig Muskovit u. Feldspat, Ankerit, etwas kohliger Substanz zusammengesetzt, äufserlich von purpurgrauer Gesamtfarbe, nachdem sie zuerst aus Japan beschrieben waren (**87**.1051), sich hier wieder finden. Endlich kommen, wie in den Alpen mit den Chloritschiefern, hier graphitische u. Chloritoidschiefer vor. Die Bestandteile der ersteren sind Quarz, Muskovit, Ankerit, Rutil, kohlige Substanz u. accessorisch hemimorphe Turmalinnädelchen. (VWi. 1890. 110—13. [4/3.*].) Sauer.

F. Eigel, *Über einige Eruptivgesteine der Capverden.* Als Ergänzung zu Dölter's Werk über die Capverden werden noch folgende, schwer einzureihende Gesteine beschrieben: 1. *Teschenitähnliche Gesteine*, a. von der Figuiera secca auf Mayo, schwarz und weifs gefleckt, aus im Dünnschliffe braun erscheinender Hornblende, häufig chloritisiertem Augit, bräunlichen Olivin, accessorischem Biotit, Magnetit, Apatit u. die Zwischenräume ausfüllenden, meist in weifse Masse umgewandelten Plagioklas (Anorthit) bestehend. In dem weifslichen Verwitterungsprodukte wird Analcim vermutet und daher das Gestein zu den Teschenite gestellt; b. nahe dem Mte Forte (Mayo), dem vorigen ähnlich, jedoch mit viel weniger Hornblende. Die Augite sind mit Biotitsäumen, die vielleicht schon bei Verfestigung des Gesteines aus Augit entstanden, versehen, der Olivin mit opakem Fluidalstruktur verratendem Staube imprägniert. — c. Gestein von der alten Strafse von Praya, ist gröber krystallin und reicher an Olivin als a und b. Die Hornblende ist stark ausgebuchtet, die Feldspäte, ebenfalls vorwiegend Anorthit, frischer. Die Zus. ist nach F. Kertscher die folgende:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
39,64	16,98	6,61	9,31	10,58	6,65	3,09	5,95	1,32

2. *Gesteine der älteren Formation.* a. Augitsyenit von St. Vincent. Ein merkwürdiges Gestein, das ziemlich dicht, schwärzlich zu $^1/_3$ aus Orthoklas, zu $^2/_3$ aus rötlichem, oft zu sternförmigen Aggregaten verwachsenen, idiomorphen Augit und Magnetit besteht, dazu aber noch Olivin führt. b. Augitdiorit von St. Vincent stellt ein Gemenge dar von Orthoklas, viel u. meist stark zersetztem Plagioklas (Anorthit), rötlichem Augit, wenig Hornblende, Biotit, Magnetit, aber reichlichem Apatit. Dieser Diorit ist von einem äußerst dichten Nephelintephrit durchbrochen, welcher porphyrische Einsprenglinge von Augit, Plagioklas, etwas Olivin und Orthoklas enthält. 3. *Phonolithähnliche Gesteine,* a. aus dem Charcothale, mit porphyrischen Einsprenglingen von Biotit, gewöhnlichem Augit, Akmit in einer aus Nephelin, Orthoklas, Plagioklas u. den vorhergenannten Mineralien bestehenden Grundmasse. b. Gestein vom Mte Batalha enthält viel Calcit in Körnchen u. Schnüren, Biotit, Hornblende, Magnetit, gelblichgrünen zersetzten u. frischen farblosen Augit, Titanit u. Orthoklas. Der Biotit bildet frei ausgebildete Krystalle, wie auch Schalen u. rundliche, 1—3 mm im Durchmesser haltende, vollkommen in Calcit u. farblosen Augit umgewandelte, als ehemaliger Granat gedeutete Krystalle.

Das in einem Kalklager aufsetzende Gestein ist möglicherweise ein durch Kontakt mit diesem modifizierter Phonolith.

Ein Auswürfling vom Morro di Figuiera erwies sich lediglich aus Augit, brauner Hornblende, Magnetit und reichlich spiesigem Apatit zusammengesetzt. (Tsch. 11. 91—104. Min. Inst. Graz.) SAUER.

Ad. Carnot, *Die Mineralquellen von Cransac.* Während gewöhnlich die Mineralquellen aus größerer Tiefe stammen, finden die Quellen von Cransac die Ursache zu ihrer Mineralisation nur wenig unter der Erdoberfläche. Die Quellen treten in dem Cransacthale am Fuße oder an den Abhängen von Bergen zu tage, wo mächtige Schichten von Steinkohle, überlagert von bituminösen u. pyrithaltigen Schiefern sich befinden. Der Abbau der Kohlen hat stellenweise Bodensenkungen veranlaßt, u. in der Kohle und den Schiefern sind Brände entstanden, welche die benachbarten Schichten calciniert haben. Man bemerkt in einiger Entfernung oberhalb der Quellen rote, mit Eisenoxyd imprägnierte Erdstreifen, welche man als Erdbrand bezeichnet, u. stellenweise auch Entwickelung von Dämpfen. Die meteorischen Wässer, welche durch diese Schichten filtrieren, beladen sich mit Mineralbestandteilen. Der Reichtum der Quellen an W. wird durch Regen, Schnee u. Trockenheit beeinflußt. Der Gehalt der verschiedenen Quellen an Mineralbestandteilen u. deren Qualität geht aus folgender Tabelle hervor:

	du Fraysse Nr. 1	du Fraysse Nr. 2	Valette	Galtié	Euphie Galtié	Haute Albagnac	Casse Albagnac	Roques	Rouquette
SiO_2 . . .	0,0250	0,0460	0,0300	0,0240	0,0062	0,0032	0,0032	0,0620	0,0320
$CaO.2CO_2$ . .	0,0000	0,0000	0,0720	Spur	0,0144	0,0315	0,0093	Spur	Spur
$CaO.SO_3$ . .	0,2757	0,6970	0,1156	0,8959	0,5950	0,5219	0,3604	1,0850	0,3910
$MgO.SO_3$ . .	0,4215	1,3113	0,2994	0,3120	0,4830	0,4470	0,2745	1,2460	0,3600
$Al_2O_3.3SO_3$.	0,0087	0,2790	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0300	0,0230
$Fe_2O_3.3SO_3$.	0,0017	0,0087	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	Spur	Spur
$MnO.SO_3$ . .	0,0127	0,1550	0,0019	0,0019	0,0038	—	—	0,0610	0,0197
$CaO.NO_5$ . .	0,1435	0,0000	0,5380	0,2020	Spur	0,2566	Spur	0,0000	0,0000
$KO.NO_5$ . .	0,3574	0,1720	0,0205	0,0272	0,0228	0,0160	0,0119	0,0300	0,1950
NaCl . . .	0,0778	0,0270	0,1044	0,0208	0,0626	0,0464	0,0278	0,0250	0,0990
LiCl . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
	1,3240	2,6960	1,1843	1,4863	1,1903	1,3251	2,5390	2,5390	1,1197

Das Fehlen oder Zurücktreten der Carbonate und das Vorwallen der Sulfate erklärt sich leicht aus der Gegenwart der Pyrite. Der Stickstoff der reichlich vorhandenen Nitrate stammt wahrscheinlich aus den Kohlen. Die durch die Brände entwickelte Wärme hat denselben in NH_3 verwandelt, welches dann intrifiziert wurde. Die Gegenwart von NaCl kann hier einen anderen Grund haben als bei anderen Mineralwässer, du Rateau in den Dämpfen der Erdbrände Chlorwasserstoff nachgewiesen hat. (Cr. 111. 192—95. [21/7.*].) SACHSSE.

E. Ludwig, *Die Mineralquellen Bosniens* (Fortsetzung). 1. *Die Soolwässer von Dolnj-Tuzla* treten im Bereiche von Braunkohlen führendem Tertiärgebirge zu Tage. Verschiedene Bohrungen wurden ausgeführt, um die von Alters her schon bekannten Soolquellen intensiver auszunutzen; Analysen 1a und 1b. — 2. *Die Therme von Gradačac*, steigt im Gebiete von Leithakalk u. Granit in ebenem Terrain an mehreren Punkten zu Tage, welche bis zu 79 l pro Minute liefern. Die Temperatur beträgt 29,3° bei einer Lufttemperatur von 22°. D. 1,0011. Das der Quelle frei ausströmende Gas enthält in 100 : 96,17 N; 3,53 CO_2; 0,30 O. 3. *Die Therme von Olovo.* Beiderseits von Olovo erheben sich Kalkberge, welche von wahrscheinlich zum Flysch gehörigen Sandsteinablagerungen unterlagert werden; das Thermalw. tritt an sechs benachbarten Stellen aus Felsspalten in der Nähe des Flusses hervor, und versiegt zum Teil in der heifsen Jahreszeit; die Temperatur der Badhausquelle (3a) betrug 31,5° (Lufttemperatur 23°). D. 1,001; die Therme des sogenannten Frauenbades 34°; mit letzterer steigen zuweilen Gasblasen auf, die bestehen aus 84,82 N; 4,24 O; 10,94 CO_2. Beide Thermen sind arm an festen Bestandteilen und an CO_2 und gehören zu den indifferenten Thermen.

4. *Die arsenhaltigen Vitriolquellen vom Srebrenica.* Im äufsersten Osten von Bosnien, nahe der serbischen Grenze liegt bei Srebrenica ein ausgedehntes Quellengebiet, das aber in bergbaulicher Hinsicht schon ein Mittelpunkt römischen Bergwesens war. Das Gestein, welches die silberhaltigen Erzgänge führt, ist Quarzpropylit; die Hauptbestandteile der ersteren sind silberhaltiger Bleiglanz, Blende, Bournonit, Boulangerit, Berthierit, Arsenkies und Fahlerz. Der in grofsartigstem Mafsstabe sich vollziehende, durch Bergbau unterstützte Verwitterungsprozefs, erklärt die eigentüml. Zus. der Quellen dieses Gebietes, welche mehrere metermächtige Ockerschichten abgesetzt haben, deren Gesamtmasse auf 20 Mill. ko geschätzt ist. Die Wasser der Quellen sind, frisch geschöpft, klar und schmecken stark nach Eisen; die Temperatur beträgt 13—14° bei 25° Lufttemperatur. a. Die Črni Guber überströmt mit 300 l pro Minute einen mächtigen, von ihr aufgebauten Sinterkegel; b. Die Mala Kiselica liefert 180 l mit vereinzelten Gasblasen, welche 96,86 N und 3,13 CO_2 enthalten. c. Die Velika Kiselica hat einen 6 m hohen, oben 10 m, an der Basis 25 m breiten Ockerkegel aufgebaut und liefert 60 l mit spärlichen Gasblasen — 5. *Die Schwefelquelle Raso bei Priboj* liegt in einem grofsen Braunkohle führenden Neogenbecken und macht sich schon von weitem durch den Geruch von H_2S bemerklich. Quellentemperatur 23° bei 19° Lufttemperatur. Das W. ist farblos und schmeckt unangenehm, Nitroprussidnatrium erzeugt eine tiefblaue Färbung, Gipslsg. einen Niederschlag von Calciumsulfid; Unterschweflige Säure nicht vorhanden. — 6. *Der Säuerling von Jasenica* entspringt dem jüngeren Flyschsandstein, hat eine Temperatur von 13,5°, ist klar u. von erfrischendem Geschmacke. — 7. *Der Säuerling von Dubnica* entspringt nahe der Grenze von Süfswasserneogen und Flysch mit einer Temperatur von 13,5°, ist klar, wohlschmeckend u. besitzt einen schwachen, bald verschwindenden Geruch nach H_2S. Beide Säuerlinge gehören zu den alkalisch-muriatischen Säuerlingen, sind Borsäure haltig; 6 enthält auch Li-Carbonat. 8. *Der Säuerling von Teleuj* gehört zu den alkalisch-erdigen Säuerlingen u. besitzt einen grofsen Gehalt an Magnesiumdicarbonat.

Die Werte der Analysen gelten für 10 000 Gewichtsteile der unters. W.

	1a	1b	2	3a	3b
Chlornatrium	1106,45	2486,135	0,792	0,045	0,033
Chlorammonium	—	1,491	—	—	—
Chlorcalcium	1,111	9,015	—	—	—
Chlormagnesium	—	4,864	—	—	—
Bromnatrium	0,129	0,220	—	—	—
Schwefelsaures Natrium	224,264	180,834	2,148	0,043	0,021
Schwefelsaures Kalium	6,716	—	0,141	0,031	0,041
Borsaures Na	0,180	1,077	0,120	—	—
Calciumphosphat	—	0,048	0,009	—	—
Calciumdicarbonat	0,560	—	2,196	2,778	2,726
Magnesiumdicarbonat	1,257	—	0,506	0,948	0,916
Eisendicarbonat	0,056	0,056	0,006	—	—
Ammoniumdicarbonat	1,370	—	—	—	—
Thonerde	0,005	0,009	0,007	—	—
Kieselsäure	—	0,126	0,339	0,145	0,128
Natriumdicarbonat	—	—	4,895	0,082	0,115
Strontiumdicarbonat	—	—	0,027	—	—
Organische Substanz	—	—	0,056	0,013	0,032
Freie Kohlensäure	—	—	1,175	0,098	0,435

	Sulfat von								Calcium-Phosphate
	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Al	
4a.	0,166	0,037	0,209	0,219	3,734	0,009	0,078	2,277	0,010
4b.	0,094	0,064	0,899	0,537	3,219	0,077	0,038	1,482	0,028
4c.	0,055	0,101	0,960	0,549	1,712	—	—	0,384	—

	As_2O_3	NaCl	SiO_2	Org. Subst.	Freie Schwefelsäure	Li Cu
4a.	0,061	0,017	0,648	0,074	0,093	Spur
4b.	0,030	0,020	0,415	0,054	0,042	Spur
4c.	0,011	0,018	0,321	0,057	0,063	Spur.

	5.	6.	7.	8.
Kaliumsulfat	0,092	0,059	0,287	0,544
Natriumsulfat	12,696	—	—	4,435
Strontiumsulfat	—	—	—	0,004
Chlornatrium	11,544	8,635	8,782	0,969
Chlorkalium	—	0,817	0,454	8,276
Natriumsulfhydrat	0,233	—	—	—
Natriumdicarbonat	8,657	15,284	13,984	—
Calciumdicarbonat	1,387	6,284	7,167	3,512
Strontiumdicarbonat	0,039	0,051	0,026	—
Magnesiumdicarbonat	0,785	3,573	1,809	9,943
Eisendicarbonat	—	0,064	0,020	0,100
Lithiumdicarbonat	—	0,349	—	—
Mangandicarbonat	—	—	—	0,021
Natriumborat	—	0,825	0,477	—
Calciumphosphat	—	0,003	0,004	0,022
Thonerde	0,001	0,006	0,002	0,019
Organische Substanz	0,101	0,139	0,063	0,074
Freie Kohlensäure	0,263	12,876	19,033	16,087
Kieselsäure	0,323	0,121	0,084	0,431

Überdies wurden nachgewiesen Spuren in 1 a u. b von: Mn, Li, J; in 2: Li, Ba, Ameisensäure; in 3 a u. b: Sr, Fe, P_2O_5; in 4 a u. b: Li, Cu; 4 c: Li, Cu, Zn, Mn, P_2O_5; in 5: Br, J, P_2O_5, B_2O_3, Fe, Mn, Li; in 6: Mn, Ba; in 7: Br, J, Mn, Li; in 8: Li, Cu, B_2O_3. (Tsch. **11**. 105—43.) SAUER.

J. Murray u. **R. Irvine**, *Lösung und Wiederabscheidung von Calciumcarbonat durch Meerwasser*. Der normale Gehalt des Seewassers an $CaCO_3$ (0,1200 g pro l) ist äufserst gering im Vergleiche zu der ungeheuren Menge, welche beständig durch Organismen aus dem Meerwasser abgeschieden wird. Meerwasser kann amorphes oder hydratisiertes $CaCO_3$ in weit gröfserer Menge aufnehmen (0,649 g pro l) u. bildet dann eine klare, übersättigte Lsg. desselben; nach einiger Zeit scheidet sich aus letzterer indes nicht nur der Überschufs, sondern auch ein Teil des normalen $CaCO_3$-Gehaltes wieder aus. $CaCO_3$ geht wahrscheinlich in die krystallinische Modifikation über u. wird dadurch weniger l. in Meerwasser. Der Grad der Löslichkeit wird um so höher, je öfter das W. erneuert wird. Demgemäfs äufsert Meerwasser verschiedener Provenienz ein verschiedenes Lösungsvermögen gegenüber $CaCO_3$. Sommer- u. Winterwasser verhalten sich ganz verschieden. Während ersteres auf Korallen in bestimmter Weise lösend wirkt, ist dies bei letzterem kaum der Fall. Winterwasser enthält keine freie CO_2, welche CaO absättigt u. in normales Carbonat überführt. Durch Einleiten von CO_2 in Winterwasser, das Korallen nicht zu lösen vermochte, wurde dasselbe befähigt, beträchtliche Mengen von den Korallen zu lösen, selbst wenn das W. noch alk. reagierte. Der höhere CO_2-Gehalt des Sommerwassers ist auf das gesteigerte tierische Leben zurückzuführen. BUCHANAN hat gezeigt, dafs 1. die CO_2 gröfsere lösende Wirkung auf das $CaCO_3$ der Muscheln ausübt, als das Meerwasser selbst, obgleich völlig CO_2-freies, künstliches Meerwasser $CaCO_3$ löst; er hat ferner bewiesen, dafs 2. CO_2 sich am Meeresgrunde reichlicher findet als an der Oberfläche. REID's Verss. lehren aufserdem, dafs CO_2-haltiges Meerwasser unter hohem Drucke, wie derselbe am Meeresgrunde herrscht, mehr $CaCO_3$ löst, als unter Atmosphärendruck. Weiterhin hat es sich herausgestellt, dafs Muscheln, welche viel organische Substanzen enthalten, schneller gel. werden, als z. B. die Schalen von Foraminifera, welche wenig organische Stoffe enthalten. Durch Zers. der Schalen entsteht am Grunde ein $CaCO_3$-Schlamm, welcher in beständiger Bewegung ist u. von der CO_2 teilweise gel. wird. Während der heute im Meerwasser befindliche $CaCO_3$ grofsenteils den Überresten von Schalentieren vergangener Erdperioden entstammt, war derselbe ursprünglich durch Lsg. von CaO aus Silikaten mittels der CO_2 der Organismen entstanden. $CaCO_3$ macht $^1/_{780}$ der Salzmenge, $^1/_{3300}$ des gesamten Meerwassers aus. Eine Kubikmeile Meerwasser enthält 1,941 000 t Calcium, alle Meere zusammen 628 340 000 000 000 t; 1 Kubikmeile Flufswasser enthält 141 917 t Calcium, u. durch die Flüsse werden dem Ocean jährlich 925 866 500 t zugeführt. (Nature. 1890. 12/6; PTr. **3**. 25—26.) HEFELM.

E. Döll, *Der Meteorfall im Jelizagebirge in Serbien 1. Dezember 1889*. Das Herabfallen des Meteoriten war von einem dumpfen Geräusche begleitet, das sich so anhörte, wie wenn auf ein leeres Fafs im Takte geschlagen würde, hierauf erfolgten Detonationen ähnlich dem Geschützfeuer in der Ferne, während der Fall selbst von einem merklichen Zischen u. Pfeifen begleitet wurde; die Lufterschütterungen sollen nach anderen Mitteilungen so heftig gewesen sein, dafs man an Erdbeben geglaubt habe u. sie noch in Belgrad verspürt haben. Zeugen versichern, vor der Detonation eine Lichterscheinung u. ein Wölkchen gesehen zu haben, der Himmel war mit tiefherabhängenden Schneewolken bedeckt; drei Stöfse folgten in der Zeitdauer, in der ein Revolverschufs dem andern nachfolgt, daran schlofs sich ein Geräusch, das einem lebhaften Gewehrfeuer glich u. über eine Minute dauerte, das letztere wiederholte sich noch zweimal, zum Schlufs konnte man den Fall auf die Erde wahrnehmen, wie wenn ein mit Erde fest angefüllter Sack nieder fiel. Doch war das letztere Ge-

räusch nur in unmittelbarer Nähe zu hören. Die Form der Stücke ist häufig prismatisch, die Rinde schwarz u. matt, die Struktur brecciös. Es wurden bisher 25 Bruchstücke im Gewichte von 8555—70 g gefunden, die sich über ein elliptisch geformtes Gebiet verteilen mit einer gröfseren Axe von 8 u. einer kleineren Axe von 5 km. (VWi. 1890. 70—77. [4/2.*].) SAUER.

Julian v. Siemaschko, *Einige Beobachtungen an dem Meteorsteine von Ochansk.* An mehr als 1000 Fragmenten dieses am 30. August 1887 niedergegangenen Meteoriten konnte der Vf. folgende vorläufige Beobachtungen anstellen. Die bis 10 mm starke Schmelzrinde besitzt eine zuweilen stark blafsige Beschaffenheit, die in der Rinde befindlichen Eisenblättchen sind z. Tl. zu Kügelchen geschmolzen, was darauf hinweist, dafs die Erhitzung des Meteoriten beim Durchschneiden der Luft sich auf mindestens 1600° C., den Schmelzpunkt des Eisens steigerte. Die Zerteilung des Meteoriten erfolgt teils auf „Rutschflächen", teils entlang Zonen leichterer Schmelzbarkeit. Die Oberfläche zeigt zuweilen eigenthümliche Protuberanzen, welche Abschnürungen an ihrer Basis durch tiefer eingreifende Schmelzrinde erfahren haben. Der Ochansk-Meteorit besitzt ausgezeichnete Breccienstruktur; über seine Zus. teilt der Vf. noch nichts näheres mit, doch scheint in den einzelnen Fragmenten, nach den Schwankungen der D. in diesen von 3,1—5,2, ein wechselndes Gemenge von Silikaten u. Eisen vorzuliegen. Nur über letzteres wird des näheren mitgeteilt, dafs es in Körnern, Blättchen u. in hexaëdrischen Krystallen von 1—2 mm Kantenlänge mit 0 und ∞0 vorkomme. Das plattige Eisen der Rinde lieferte keine WIDMANNSTÄTTEN'schen Figuren, wohl aber die NEUMANN'schen Linien u. bei der Analyse folgende Zahlen für:

Fe	Ni	P	S	Co
79,123	11,376	0,736	8,438	Spur.

(Tsch. **11**. 87—90.) SAUER.

Analytische Chemie.

L. H. Friedburg, *Notizen über quantitative Analyse* (**90**. II. 165). 5. Zur *Bestimmung der Phosphorsäure* in Silikaten schliefst man mit Natriumcarbonat auf, macht durch Eindampfen mit Salpetersäure die Kieselsäure unl., nimmt mit HNO_3 auf, filtriert ab, fällt im Filtrat die Phosphorsäure mit Ammonmolybdatlsg., l. den Nd. in NH_3 und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur. 6. Zur Bestimmung des Fluors schliefst man mit Natriumcarbonat auf, nimmt die Schmelze mit W. auf, kocht mit NH_3, um die CO_2 zu verjagen, filtriert von der ausgeschiedenen SiO_2 und Al_2O_3 ab, fügt HCl bis zur annähernden Neutralität und darauf NH_4Cl zu, um Reste von SiO_2 und Al_2O_3 unl. zu machen, filtriert, versetzt mit $CaCl_2$ und filtriert von dem aus den Carbonaten, Phosphaten und Fluoriden des Calciums bestehenden Nd. ab. Dieser wird mit Essigsäure eingedampft, mit W. aufgenommen, der Nd. wird abfiltriert und wiederholt so behandelt, bis das Gewicht konstant bleibt, also Acetat und Phosphat von Calcium entfernt sind. 7. Soll der Gehalt an *Titansäure* ermittelt werden, so schliefst man das Silikat mit Kaliumdisulfat auf, nimmt mit wenig k. W. die Schmelze auf, filtriert und kocht nach Verd. mit viel W. 8. Um den Gehalt an *löslicher Kieselsäure* zu bestimmen, wird das Silikat mit konz. Kalilauge in einem Platintiegel auf dem Wasserbade $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde erwärmt, dann wird alles in ein Becherglas gebracht, stark verdünnt, der Rückstand durch Dekantieren von KOH befreit, geglüht und gewogen; die Differenz soll den Gehalt an l. Kieselsäure ergeben (?). (AmCh. **12**. Nr. 5; ChN. **62**. 32—33.) BODLÄNDER.

Theod. Salzer, *Darstellung und Prüfung des Chlorwassers.* Vf. bespricht die von KOCH für pharmazeutische Laboratorien empfohlene Einführung des WINKLER'schen Cl-Entwicklungsapparates zur Darst. von Cl-Wasser. Als einzigen Nachteil empfand

es Vf., daſs der Druck nicht beliebig gesteigert werden kann. Zunächst bildet sich aus Chlorkalk u. HCl wahrscheinlich unterchlorige Säure, welche sich nur unter bestimmten Druck- u. Konzentrationsverhältnissen zu Cl u. W. umsetzt. KOCK, welcher zuerst auf die Möglichkeit hingewiesen hat, daſs dem so dargest. Cl unterchlorige Säure beigemengt sein könnte, gründet seine Prüfungsweise auf die Eigenschaft des in überschüssigem W. gel. Cl, beim Schütteln mit metallischem Hg unl. Hg_2Cl_2 zu bilden u. auf das Verhalten der unterchlorigen Säure, unter gleichen Umständen ein in W. swl. u. in HCl l. rotes Quecksilberoxychlorid zu erzeugen. Vf. prüfte diese Rkk. u. gelangte dabei zu folgender Modifikation des KOCK'schen Vorschlags. Man schüttelt Cl-Wasser so lange mit überschüssigem Hg, bis kein Hg mehr in Lsg. ist, gieſst die Fl. dann möglichst sorgfältig ab u. schüttelt den Rückstand mit verd. HCl. Bei Ggw. von unterchloriger Säure müſste $HgCl_2$ entstanden sein u. in der Fl. nachweisbar sein. — Verss. mit Mischungen von Cl u. HClO müſsten die Brauchbarkeit dieses Verfahrens, auch bei Ggw. geringer Mengen HCl, bestätigen. (PZtg. **35**. 410.) HEFELMANN.

Th. Salzer, *Nachweis von unterchloriger Säure im Chlorwasser.* Vf. ergänzt seine obigen Angaben durch Anführung des Nachweises von Chlormonoxyd, resp. unterchloriger Säure neben Chlor (nach LUNGE und NÄFF), dessen Prinzip durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

a) $2KJ + Cl_2 + HCl = 2KCl + J_2 + HCl$;

b) $2KJ + HClO + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O$.

LUNGE und NÄFF leiteten Gemische von Cl und HClO in eine bestimmte Menge $^1/_{10}$ Normal-HCl und bestimmten nach Austitrierung des freigewordenen J durch Thiosulfat die Menge der vorhandenen Säure; die Menge der gebundenen HCl zeigte dann die Ggw. einer äquivalenten Menge unterchloriger Säure an. Für säurefreies Cl-Wasser schlägt Vf. vor, 25 ccm mit 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-HCl und 1 g KJ zu versetzen und mit Thiosulfat auszutitrieren. Reines Cl-Wasser müſste genau 10 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali zur Neutralisierung benötigen. Enthält das Cl-Wasser freie Säure, dann müſste zunächst deren Menge nach dem Schütteln mit überschüssigem Hg bestimmt und dann in Rechnung gezogen werden. Säurehaltiges Cl-Wasser soll bei Verwendung desselben als Augenwaschwasser nachteilig wirken. (PZtg. **35**. 457,) HEFELMANN.

Galbraith, *Die Bestimmung des Phosphors im Stahlbade basisch zugestellter Öfen.* Man nimmt eine Probe, löst 0,2 g davon in 3 ccm Königswasser, setzt NH_3 zu, um das ganze Fe zu fällen und nachher den Nd. wieder in HNO_3 zu lösen, und zwar setzt man letztere tropfenweise zu, bis die Lsg. klar ist, und fügt 10 Tropfen Molybdänlsg. hinzu. Die ganze Lsg. wird in ein Fläschchen von 2 Zoll Höhe und $^1/_2$ Zoll Durchmesser gegeben, heftig geschüttelt und die Färbung mit jener einer Stahlprobe von bestimmtem P-Gehalt verglichen. Man stellt sich eine Reihe solcher Färbungen, etwa 0,01 bis 0,1% P her. Bei richtiger Probeentnahme ist die Bestimmung fertig, ehe die Charge zu Ende ist. Die Molybdänlsg. wird dargest., indem man 50 g Molybdänsäure in 100 ccm NH_3 und 190 ccm W. löst und diese Lsg. in 150 ccm HNO_3 (D. 1,2) gieſst. (Jr. Ö. **38**. 350.) HEFELMANN.

F. P. Venable und **J. S. Callison**, *Über das Vorkommen von Borsäure als Verunreinigung in Ätzalkalien.* Die Vff. prüften mehrere Proben von Ätzalkalien auf Borsäure und fanden keine derselben borsäurefrei, selbst nicht die als „chemisch rein" bezogenen und mittels A. oder Baryt gereinigten Präparate. Die Prüfung geschah nach dem MEISSL'schen Verfahren zum Nachweise der Borsäure in Milch, d. h. die Alkalien wurden, in einer Pt-Schale, an HCl gebunden, das Salz mit sehr verd. HCl (1 : 100) befeuchtet, einige Tropfen Curcumatinktur zugegeben und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei Spuren von Borsäure eine kirsch- oder zinnoberrote Färbung verursachen. Weiter wurde noch die Flammenprüfung ange-

stellt. Aus der Empfindlichkeit der Methode konnte der Schluſs gezogen werden, daſs der Borsäuregehalt in den unters. Alkalien 0,1 % überschritt. Da Ätzalkalien, besonders KOH, häufig bei quantitativen Bestimmungen von Borsäure benutzt werden, so kann ihr Borsäuregehalt zu Fehlern Veranlassung geben. (JACh. **4**. 196; ChZ. **14**. Rep. 197.) HEFELMANN.

L. Dobbin, *Erkennung und Bestimmung von Ätzalkalien in Gegenwart von Alkalicarbonaten.* Auf die Bemerkungen R. KISSLING's (ZAng. 1889. 333) über die Methode des Vf.'s entgegnet letzterer, daſs er den Zusatz einer Spur NH_3, statt NH_4Cl, zur Kaliumqueckailberjodid-Lsg. bei der qualitativen Prüfung auf Alkalihydrat für zweckmäſsig halte, bei quantitativen Bestimmungen jedoch das Reagens mit sehr wenig NH_4Cl mische. Betreffs der quantitativen Alkalihydratbestimmung hatte Vf. behauptet, daſs beim Mischen von Alkalihydratlsg. mit NH_4Cl-haltiger Kaliumquecksilberjodidlsg. keine bleibende Gelbfärbung entsteht, bis eine dem NH_4Cl äquivalente Menge Alkalihydrat zugegen ist. Nach KISSLING soll dies nur zutreffend sein bei Ggw. von wenig Alkalicarbonat neben viel Alkalihydrat, während bei Ggw. von wenig Alkalihydrat neben viel Alkalicarbonat die Rk. schon eintritt, ehe die dem vorhandenen NH_4Cl äquivalente Menge Alkalihydrat zugesetzt worden ist. Vf. hat 2—10 Gew.-Tle. Na_2CO_3 auf 1 Fl. NaOH angewandt, ohne irgend welchen Einfluſs auf die Rk. bemerken zu können. (ZAng. 1890. 417. Edinburgh. Univ.-Labor.) HEFELMANN.

Schürholz, *Zur Prüfung von Kaliumjodid auf Nitrat.* Anknüpfend an die Arbeit BRENSTEIN's (**90**. II. 269) schlägt Vf. folgendes Verfahren vor, dessen Grundlage die Umsetzung von $CuSO_4$, wss. SO_2 und KJ bildet:

$$CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4.$$

J wird quantitativ als weiſses Jodür ausgefällt.

Man löst 0,1 KJ und 1,0 $CuSO_4$ in 10 ccm W., erhitzt zum Kochen und giebt darauf unter bisweiligem Erhitzen so lange wss. SO_2-Lsg., bis der anfangs bräunliche Nd. weiſs geworden ist. Das Filtrat wird dann in gewöhnlicher Weise mit $FeSO_4$ und H_2SO_4 auf Nitrat unters. (PZtg. **35**. 427. Horn a. d. Lippe.) HEFELMANN.

W. Minor, *Bestimmung des kohlensauren und kieselsauren Zinks im bleihaltigen Galmei.* Die früher (**90**. I. 293) mitgeteilte Methode des Vf.'s, um sämtliches an CO_2 und SiO_2 gebundenes Zn. zu bestimmen, muſs bei Pb-haltigen Galmeisorten nachstehende Ergänzung erfahren: 2 g Galmei werden mit 50—60 ccm verd. Natronlauge ca. $^1/_4$ Stde. lang gekocht. Man läſst hierauf den Nd. absitzen, filtriert und behandelt den Rückstand nochmals mit Natronlauge in derselben Weise; man filtriert wieder, wäscht den Nd. auf dem Filter mehrmals mit h. verd. Natronlauge aus und übersättigt das Filtrat zur Abscheidung von Pb mit H_2SO_4. Die Lsg. wird sodann auf ein bestimmtes Vol. gebracht und nach mehrstündigem Stehen die Hälfte abfiltriert. Das Filtrat behandelt man sodann mit NH_3 bis zur alk. Rk. und bestimmt Zn durch Titration mittels Na_2S-Lsg. — Da das an S gebundene Zn im Galmei bei der Verhüttung gröſstenteils verloren geht, so ist eine genaue Bestimmung des $ZnCO_3$ und $ZnSiO_3$ von gröſster Wichtigkeit, wie Vf. durch Beleganalysen darthut. Al_2O_3 geht bei Behandlung mit Natronlauge auch in Lsg., wird durch H_2SO_4 gel., durch NH_3 hydratisch abgeschieden, jedoch durch Na_2S nicht verändert, so daſs der Nd. nicht abfiltriert zu werden braucht. (ChI. **14**. 1003.) HEFELMANN.

L. L. de Koninck, *Die Anwendung von Nitroso-β-naphtol zur Bestimmung von Eisen und zu seiner Trennung von Mangan und Aluminium.* Vf. empfiehlt die Anwendung der von v. KNORRE und ILINSKI (**87**. 465 und 695) und von MEINEKE (**88**. 422) vorgeschlagenen Methode, die darauf beruht, daſs aus neutraler oder essigsaurer Lsg. durch Nitroso-β-naphtol nur Eisen, nicht aber Mangan oder Thonerde gefällt wird. Phosphorsäure fällt zum Teil oder gänzlich mit dem Eisen. (Revue des Mines. **9**. 243; ChN. **62**. 19—20.) BODLÄNDER.

E. Boyer, *Bestimmung von Aschenbestandteilen in den Zuckern durch Benzoësäure.* Während man bekanntlich bei dem Veraschen der Zucker in gewöhnlicher Weise mittels Schwefelsäure eine Korrektion anbringen muſs, giebt das Verfahren des Vfs. direkt die Aschenbestandteile in ihrem ursprünglichen Zustande. Dasselbe besteht in der Anwendung einer flüchtigen Säure, der Benzoësäure. Um das Mischen derselben mit dem Zucker zu erleichtern, wendet man dieselbe in alkoh. Lsg. an. Man wägt 5 g Zucker in einer Platinschale ab, befeuchtet mit 1 ccm W. u. erhitzt vorsichtig, um den Zucker zu karamelisieren, ohne ihn zu verkohlen. Dann setzt man 2 ccm der alkoh. Benzoësäurelsg., enthaltend 0,5 g Säure, hinzu, verdampft auf dem Sandbade u. verkohlt endlich. Die erhaltene Kohle ist voluminös, glänzend schwarz u. läſst sich nicht weiſs brennen. Aus seinen Resultaten schlieſst Vf., daſs es richtiger ist, von dem Gewichte der auf gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure erhaltenen Asche $^9/_{10}$ abzuziehen, wie AIMÉ, GIRARD u. VIOLETTE vorgeschlagen haben, u. nicht $^1/_{10}$, wie SCHEIBLER empfiehlt. (Cr. **111**. 190—92. [21/7.*].) SACHSSE.

C. Reichl, *Neue Eiweiſsreaktionen.* Vor einiger Zeit (**89**. II. 380) hat Vf. gezeigt, daſs Eiweiſskörper mit alkoh. Benzaldehydlsg., verd. Schwefelsäure u. Ferrisulfat blaue Färbungen liefern. Das Sulfat spielt hierbei die Rolle eines Oxydationsmittels, denn es kann durch sehr verd. Salpetersäure u. andere O abgebende Verbb. ersetzt werden. Das blaue Kondensationsprod., welches aus Eieralbumin bei der Rk. hervorgeht, zeigt einen Absorptionsstreifen bei D. Die Rk. mit Benzaldehyd scheint von der Skatolgruppe des Eiweiſsmoleküles auszugehen, denn der genannte Aldehyd giebt sowohl mit Indol als mit Skatol Farbenrkk. Ähnliche Farbenerscheinungen rufen auch andere Aldehyde hervor: *Salicylaldehyd.* Feste Eiweiſskörper werden mit einem Tropfen 0,5%ig. alkoh. Lsg. des Aldehyds u. dann nach Verdunsten des A. mit mehreren Tropfen Ferrisulfat haltiger, verd. Schwefelsäure versetzt. Eier-, Blut- u. Pflanzenalbumin, Blutfibrin u. Caseïn werden violettblau, Legumin braunviolett, Pflanzenfibrin braungelb gefärbt. Schafwolle u. tierische Haut nehmen blauviolette Färbung an. Nach einiger Zeit lösen sich die entstandenen Farbstoffe auf, die Lsg. aus Eieralbumin hat einen Absorptionsstreifen zwischen C u. D. Um Lsgg. von Eiweiſs zu prüfen, versetzt man sie mit einem Tropfen der erwähnten Salicylaldehydlsg., fügt ein gleiches Volum konz. Schwefelsäure unter Abkühlung u. ohne Umschütteln, endlich einen Tropfen Ferrisulfatlsg. hinzu, worauf nach einiger Zeit eine blaue oder violette Zone auftritt. *Anisaldehyd* erzeugt ganz ähnliche Färbungen. Die aus Eieralbumin hervorgehende violette Lsg. läſst einen Absorptionsstreifen zwischen D u. F erkennen.

Vanillin giebt folgende Färbungen: rot, dann violett bis veilchenblau bei Eieralbumin, violett bis blauviolett bei Blut- u. Pflanzenalbumin, Caseïn u. Blutfibrin, violett bei Schafwolle u. tierischer Haut, braunrot bei Legumin, blaſsviolett bei Pflanzenfibrin. Nach SINGER enthält Holz immer Vanillin. Löst man Eieralbumin in verd., mit etwas Ferrisulfat versetzter Schwefelsäure auf, fügt Fichtenholzspäne hinzu u. erhitzt oder läſst längere Zeit stehen, so werden die Holzteilchen anfangs grün, endlich dunkel gefärbt, während die Fl. eine violette Färbung annimmt. *Piperonal* zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Vanillin. *p-Cuminaldehyd* giebt keine sehr beachtenswerte Färbungen. *Zimmtaldehyd* färbt Eier-, Blut- u. Pflanzenalbumin, Blutfibrin u. Caseïn intensiv gelbbraun, nach dem Auswaschen mit W. tritt ein blauer bis grüner Farbenton hervor. *Furfurol* färbt Eieralbumin im festen Zustande violett, dann blaugrün, Pflanzenalbumin violettrot, später blaugrün, Blutalbumin blauviolett, schlieſslich blaugrün, Blutfibrin braun, später blau, Caseïn braungelb, dann blaugrün, Pflanzenfibrin gelblich, Legumin bräunlich.

Da das Zustandekommen der Aldehydreaktionen der Eiweiſskörper ein schwaches Oxydationsmittel erfordert, so sollte auch Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden. Es zeigte sich dabei, daſs dasselbe mit Eiweiſssubstanzen u. verd. Schwefelsäure allein

Farbenrkk. giebt. Die Färbungen, hauptsächlich rote, treten bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit auf, verschwinden aber, wenn Ferrisulfat hinzugesetzt wird. (MCh. 11. 155—65. Mai. [9/5.*] Wien. Lab. d. Staatsoberrealschule.) SACHSSE.

E. Schulze, *Farbenreaktion des Isocholesterins mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.* Da die Cholestolrk. ein sehr brauchbares Mittel zum Nachweise sowohl des Gallensteincholesterins wie anderer Cholesterine ist, so war es von Interesse, zu prüfen, ob auch das vom Vf. im Wollfette entdeckte Isocholesterin dieselbe giebt. Wenn man eine geringe Menge von Isocholesterin in der Wärme in Essigsäureanhydrid l., die Lsg. erkalten läfst u. derselben sodann einige Tropfen konz. Schwefelsäure zusetzt, so färbt sie sich bald gelb u. nach einiger Zeit rotgelb. Die Fl. zeigt ferner grüne Fluoreszens. Löst man das Isocholesterin in Chlf. u. fügt dann Essigsäureanhydrid u. etwas Schwefelsäure hinzu, so treten die gleichen Erscheinungen auf. Eine sehr geringe Isocholesterinmenge genügt schon, um die Rk. hervorzubringen. Vf. löste z. B. 0,01 g des genannten Stoffes in 20 ccm Chlf. u. versetzte 2 ccm der Lsg. mit zehn Tropfen Essigsäureanhydrid u. zwei Tropfen konz. Schwefelsäure. Es trat ziemlich starke Färbung ein. Auch das Isocholesterin giebt also mit Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure eine Farbenrk., dieselbe ist aber abweichend von derjenigen, welche dem Gallensteincholesterin, dem Phytosterin, dem Caulosterin etc. zukommt. Zu dem gleichen Resultate ist auch BURCHARD (90. I. 25) gelangt, doch stimmen seine Beobachtungen über die Färbung mit denen des Vf's. nicht überein, denn er giebt an, beim Zusammenbringen des von ihm aus Lanolin dargestellten Isocholesterins mit den oben genannten Reagenzien eine dunkelgrüne Fl. mit grüner Fluoreszens erhalten zu haben. (Z. 14. 522—23. 26/7. [26/4.] Zürich. Lab. d. Polyt.) SACHSSE.

L. Mangin, *Farbenreaktionen der Bestandteile der Zellmembranen.* Vf. beschäftigt sich mit der Fixierung von Farbstoffen durch die von ihm in der Membran angenommenen Bestandteile: Pektinsubstanzen, Callose u. Cellulose. Die verschiedenen Farbstoffe der aromatischen Reihe sind entweder Salze farbiger Basen oder Salze farbiger Säuren. Die Substanzen der ersten Reihe fixieren sich mit verschiedener Energie auf die Pektinsubstanzen u. zeigen dadurch die saure Funktion dieser Verbb., sie färben weder die Callose noch die Cellulose. Zu dieser Reihe gehören: Vesuvbraun, Chrysoidin, Viktoriablau, Nachtblau, Fuchsin, Pariser Violett, Hofmannviolett, Nilblau, Methylenblau etc. Die Affinität dieser Substanzen für die Pektinsubstanzen ist sehr ungleichmäfsig u. schwach, dann die Ggw. überschüssiger Säure u. von Glycerin genügt, um schneller oder langsamer die Entfärbung der Gewebe zu bewirken. Die zweite Reihe, aus Alkalisalzen farbiger Säuren bestehend, umfafst eine grofse Menge von Substanzen, welche die Pektinkörper niemals färben. Viele von ihnen fixieren sich auf Cellulose u. Callose und zeigen dadurch deren basische Eigenschaften an. In dieser Reihe interessieren namentlich zwei Gruppen, die Azo-Gruppe, abgesehen von Chrysoidin u. dem Vesuvbraun, u. die Gruppe des Triphenylmethans. In der Azogruppe unterscheidet Vf. 3 Typen: Farbstoffe, welche die Azogruppe nur einmal enthalten oder zweimal, bez. dreimal.} {Die Verbb. des ersten Typus färben das Protoplasma gelb, haben aber weder auf Callose, noch Cellulose Einw., die Verbb. des zweiten Typus färben die Cellulose in neutralem oder schwach saurem Bade, sind aber auf Callose ohne Einw., die Verbb. des dritten Typus färben direkt die Cellulose u. die Callose in einem neutralen oder schwach alk. Bade. Die Triphenylmethangruppe zeigt zwischen dem Färbevermögen und der chem. Zus. keine so bestimmten Beziehungen. Die Alkalisalze dieser Gruppe lassen sich ebenfalls je nach ihrem Verhalten in drei Typen teilen. Die Verbb. des ersten Typus färben die Cellulose nicht, einige unter ihnen aber die Callose, die Verbb. des zweiten Typus färben Callose u. Cellulose, und die Verbb. des dritten Typus färben N-haltige Sub-

stanzen, ohne sich auf Callose oder Cellulose zu fixieren. (Cr. **111**. 120—23. [15/7.*].) SACHSSE.

E. Niederhäuser, *Entgegnung*. MAX SCHNEIDER hatte versucht (**90**. II. 278), die vom Vf. (**90**. II. 172) an seiner Methode der Äpfelsäurebestimmung geübte Kritik als gegenstandslos hinzustellen u. insbesondere darauf hingewiesen, daſs der durch den Bernsteinsäuregehalt bedingte Fehler zu vernachlässigen sei, u. daſs der Gerbsäuregehalt nur bei Rotweinen „einige" Bedeutung habe. Vf. erwidert, daſs nach der bisher nicht widerlegten Angabe PASTEUR's der Bernsteinsäuregehalt des Weines durchschnittlich $^1/_5$ des Glyceringehaltes, demnach 0,06—0,10 g pro 100 ccm betrage. Der Gerbsäuregehalt ist zwar bei vielen deutschen Weiſs- u. Rotweinen ein sehr geringer, beträgt jedoch z. B. bei ungarischen Rotweinen bis 0,25 g, bei Tiroler bis 0,478 g, bei Dalmatiner bis 0,394 g, bei Charanter Rotweinen bis 0,381 g, bei einigen italienischen Weinen sogar bis 0,8 g in 100 ccm; bei Tiroler Weiſsweinen steigt der Gerbstoffgehalt mitunter auf 0,2 g in 100 ccm. Vf. beharrt infolge dessen bei seiner Ansicht, die SCHNEIDER'sche Methode zur Bestimmung der Äpfelsäure im Wein, welche weder den Bernsteinsäure- noch Gerbsäuregehalt berücksichtigt, sei für unbrauchbar zu erklären. (PCH. **31**. 437—38. [Juli.] Wiesbaden.) HEFELMANN.

Jul. Gorodetzky, *Zur Frage der Milchfettbestimmungen*. Vf. hat die B. RÖSE'sche Methode (**88**. 560) mit denen nach der gewichtsanalytischen Sand-, bez. Gipsmethode, sowie in vielen Fällen auch mit der aräometrischen Methode von SOXHLET verglichen. Vf. begnügte sich bei Ausführung der gewichtsanalytischen Methoden nicht mit dreistündiger Extraktionsdauer, sondern setzte bei Extraktion noch 2, bez. 4 Stunden und länger fort. Die Resultate sind kurz folgende:

	Es ergeben sich Differenzen für:						
	RÖSE's und Sand- (Gips-) Methode			Sand- (Gips-) und aräometrische Methode			RÖSE's und aräometrische Methode
	3stündige Extraktion	5stündige Extraktion	7stündige Extraktion	3stündige Extraktion	5stündige Extraktion	7stündige Extraktion	
Maximum	+ 0,195	+ 0,195	+ 0,128	+ 0,112	+ 0,112	+ 0,115	+ 0,212
Minimum	— 0,022	— 0,060	+ 0,020	— 0,053	— 0,022	— 0,021	+ 0,015
Mittel	+ 0,079	+ 0,037	+ 0,068	+ 0,017	+ 0,050	+ 0,015	+ 0,081

Die Differenzen zwischen der Sand-(Gips-)Methode u. der SOXHLET'schen aräometrischen Methode sind bei nur dreistündiger Extraktionsdauer gering u. betragen im Mittel nur 0,02%, dagegen steigen sie bei fünfstündiger Extraktionsdauer im Mittel auf + 0,05%. Dagegen sinken wiederum die Differenzen bei siebenstündiger Extraktionsdauer von magerer Milch, indem dieselben im Mittel = + 0,015 betragen u. sind kleiner, als die nur bei dreistündiger Extraktionsdauer von ganzer Milch, ganz wie bei RÖSE's Methode u. der Sandmethode. Die Differenzen schlieſslich zwischen der RÖSE'schen u. der SOXHLET'schen aräometrischen Methode sind am gröſsten u. betragen im Mittel 0,081%, u. fand Vf. hier die gröſste Maximaldifferenz von 0,21%. Aus den Bestimmungen geht hervor, daſs die Methode von RÖSE im Vergleiche mit der Sand- u. aräometrischen Methode die genauesten Resultate liefert. Um mittels der Sand-(Gips-)Methode genaue Resultate zu erhalten, muſs die Auslaugung unbedingt länger, als bis jetzt angenommen wird, dauern; bei Vollmilch mindestens 6—8 Stunden, bei Magermilch vielleicht 10—20 Stunden. Die aräometrische Methode giebt nach dem Vf., übereinstimmend mit J. KLEIN, oft zu niedrige Resultate. Vf. weist zum Schlusse darauf hin, daſs es nicht mehr angängig ist, etwa neue Methoden zur Milchfettbestimmung einfach mit der gewichtsanalytischen Sand-(Gips-)Methode zu vergleichen; es muſs vielmehr stets die Extraktionsdauer angegeben werden. (ZAng. 1890. 418—21. [Juni] Odessa. Städt. Unters.-Lab.) HEFELMANN.

L. van Itallie, *Über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes narkotischer Extrakte.* E. DIETERICH hatte die Methoden zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Extrakte, bei welchen Chlf. benutzt wird als Extraktionsmittel, einer absprechenden Kritik unterworfen, da beim Abdestillieren des Chlf., welches die Alkaloide gel. enthält, letztere eine Zers. erleiden sollen. Dies gilt nach DIETERICH nicht nur für die Alkaloide aus Extr. Strychni, sondern auch für Extr. Bellad., Extr. Hyoscami und Extr. Aconiti. Vf. weist darauf hin, daſs, entsprechend seinen früheren Unterss. (**89**. I. 200), aus einer Lsg. von Atropin in säurehaltigem W. beinahe die Gesamtmenge Atropin wiedergefunden werden kann, u. belegt dies durch eine groſse Anzahl Analysen. Eine partielle Zers. der Belladonnaalkaloide beim Abdestillieren des Chlf. hat Vf. nie bemerkt u. gefunden, daſs, wenn auch beim Ausschütteln nicht alles in das Chlf. übergeht, die nicht gel. Mengen bei pharm.-chem. Bestimmungen vernachlässigt werden können; auch den störenden Einfluſs des CaO nahm Vf. nicht wahr, da die Alkaloide sich als CaO-frei erwiesen. Auch bei Extr. Aconiti erhielt Vf. nach der Chlf.-Methode mit DIETERICH's Verfahren besser übereinstimmende Resultate u. fand bei dieser Gelegenheit, daſs durch den Nd. der Eiweiſsstoffe etc. mittels Bleiacetat eine völlige Trennung der Chlf.-Schicht von der Fl. erzielt wird, was DIETERICH bestritten hatte. (NedPh. 1890. 209; PZtg. **35**. 442.) HEFELMANN.

H. Beckurts, *Die Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate.* (Schluſs von **90**. II. 123.) Je 10 g gepulverter Brechnüsse von verschiedenen Bezugsquellen enthielten an Gesamtalkaloid: 1. von Bombay 0,23334 g; 2. von Bombay 0,23 g; 3. von Malabar 0,26208 g; 4. von Cochin 0,25152 g; 5. von Cochin 0,2406 g; 6. von Cochin 0,2813 g; 7. von Madras 0,3417 g; 8. von Madras 1,5288 g; 9. von Kalkutta 2,4024 g. Zur Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes im Extractum Strychni werden 2 g des Extraktes (fein zerrieben) im Scheidetrichter mit 10 ccm mit W. verd. Liq. Ammon. caust. (1 : 1) und 10 ccm Spiritus bis zur völligen Lsg. geschüttelt, dann 20 ccm Chlf. hinzugefügt, geschüttelt, nach einer halben Stunde die Chlf.-Schicht abgelassen, die Ausschüttelung zweimal mit je 10 ccm Chlf. wiederholt und dann weiter, wie in C. **90**. II. 123 angegeben, verfahren. Bei Tinctura Strychni wird zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Verdampfungsrückstand von 50 g Tinktur wie das Extrakt behandelt. Zur Einzelbestimmung der Basen erwies sich folgende Methode als brauchbar: Nachdem auf oben, bezw. in C. **90**. II. 123 angegebenen Weise der Gesamtalkaloidgehalt bestimmt ist, wird die nach Rücktitration mit Alkali wieder mit HCl angesäuerte Fl. mit Ammoniak zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Weingeist in der Wärme aufgenommen, die akoh. Lsg. zur Trockne verdampft, mit HCl-haltigem W. aufgenommen, ein Drittel A. hinzugesetzt, mit NH_3 übersättigt und dreimal mit resp. 20, 10 und 10 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Durch diese Reinigungsmethode werden die die Ausfällung des Strychnins erschwerenden, ihrer Natur nach unbekannten Stoffe entfernt, das Verhältnis von Strychnin und Brucin jedoch nicht geändert. Zur Bestimmung dieses Verhältnisses wird zunächst der Gesamtalkaloidgehalt des nach Verdampfen der Chlf.-Lsgg. erhaltenen reinen Gemenges von Strychnin und Brucin auf obige Art mittels $^1/_{10}$-Normalsalzsäure festgestellt und dann, nachdem mit Salzsäure wieder angesäuert wurde, der Gehalt an Strychnin maſsanalytisch mit Ferrocyankalium ermittelt. Man berechnet hierauf die dieser Menge entsprechende Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ Normalsalzsäure, welche, von der für das Gesamtalkaloid verbrauchten abgezogen, die von Brucin gesättigte ergiebt und mit 0,0034 multipliziert die Menge des vorhandenen Brucins darstellt. — Bestimmung des Strychnins mittels Ferrocyankalium: Die 0,5—1 %ige Lsg. beider Alkaloide wird so lange mit Ferrocyankaliumlsg. von bekanntem Gehalt versetzt, bis eine filtrierte Probe auf mit verd. Eisenchloridlsg. getränktem Papier Blaufärbung hervorruft. Aus der verbrauchten Menge Ferrocyankalium wird das ausgefällte Strychnin berechnet. Da bei verd. Lsgg. die Bläuung des Eisenchloridpapiers erst bei einem gewissen

Überschufs an Ferrocyankalium eintritt, so wird dieser Überschufs dadurch ermittelt, dafs man zu gleichem Volum salzsäurehaltigem W. so viel der Ferrocyankaliumlsg. giebt, bis Bläuung durch einen Tropfen der Mischung auf Eisenchloridpapier hervorgerufen wird. Die hierbei verbrauchte Menge ist von der zur Ausfällung des Strychnins erforderlichen abzuziehen. Resultate: Benutztes Gemisch: 80,8 % Strychnin und 19,2 % Brucin; gefunden in Anteilen der Lsg.: a. 81 % Strychnin und 19 % Brucin; b. 80,4 % Strychnin u. 19,6 % Brucin. — In fünf verschiedenen Extrakten schwankte das Verhältnis zwischen Strychnin und Brucin zwischen $^{42}/_{58}$ und $^{54}/_{46}$ %, so dafs bei Annahme eines Normalextraktes von 15 % Gesamtalkaloid ein Unterschied von 1,8 % an Strychnin vorhanden ist. Es wäre daher wegen des Wirkungsunterschiedes von Brucin und Strychnin vorzuziehen, statt des Gesamtalkaloidgehaltes einen bestimmten Strychningehalt zu fordern, da Extrakte mit bestimmtem Strychningehalt und innerhalb der Grenzen von 1,8 % Brucingehalt von weit gleichmäfsigerer Wirkung sind, als solche, bei welchen eine Schwankung des Strychninsgehaltes bis zu 1,8 % möglich ist. (Ar. **228**. 330—47. 14/7. [10/2.] Braunschweig. Chem.-pharmaz. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Samuel J. Hinsdale, *Kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Tannin in Rinden etc.* Die Methode beruht auf Vergleichung der Färbungen, welche ein Überschufs von Eisenchlorid in Tanninlsgg. bekannten Gehaltes und in dem Rindenauszug hervorbringt. (ChN. **62**. 19.) BODLÄNDER.

Fr. Herles, *Fehlerquelle beim Polarisieren.* Vielen Chemikern dürfte die Erscheinung bekannt sein, dafs beim Drehen des Beobachtungsrohres um die Längsaxe Polarisationsergebnisse erhalten werden, die zuweilen um mehrere Zehntelprozente differieren. Die Hauptursache ist darin zu suchen, dafs die das Beobachtungsrohr abschliefsenden Flächen nicht vollkommen parallel sind, wenn die Flächen der Deckgläschen nicht ganz parallel sind. Die Ursachen des Nichtparallelismus im ersteren Falle können aufser auf unvollkommener Anfertigung auch auf Biegung des Metallrohres infolge längerer Handhabung beruhen. Es sind demnach starkwandige Glasröhren den Metallröhren vorzuziehen. Zuweilen ist man jedoch in der Lage, bei Unters. von Lagg. ein doppeltes Polarisationsergebnis zu beobachten, auch wenn Rohr und Deckgläschen tadellos sind. In diesem Falle kann die eingeschlossene Flüssigkeitssäule nicht homogen sein. Aber auch bei gut durchschüttelten u. sofort polarisierten Lagg. hat Vf. Differenzen bis zu 0,4° beobachtet. Reine Zuckerlsgg. oder destilliertes W. zeigten gröfsere Unterschiede ohne als mit Salzzusatz, ebenso war bei den alkoh. Lagg. dieser Unterschied gröfser als bei den analogen wss. Lagg. Nach dem Gesagten ist es daher empfehlenswert, während der Beobachtung das Rohr zu drehen u. mehrere von den höchsten u. niedrigsten Ablesungen zu notieren. Das Mittel aus denselben wird der Wahrheit am nächsten kommen. (BöZ. **14**. 423—26.) SACHSSE.

J. Seegen, *Zuckerbestimmung im Blute.* Vor einiger Zeit (**90**. I. 598) hat SCHENK mitgeteilt, dafs auch Traubenzucker, der zu koaguliertem Blute zugesetzt war, nach Koagulation des Blutes im Filtrate nur teilweise aufzufinden war. Die Möglichkeit, dafs der fehlende Zucker bei der Koagulation mit niedergerissen wurde, war ausgeschlossen, da ein nochmaliges Auskochen der ausgewaschenen Koagula ein Filtrat lieferte, welches keine Reduktion gab, u. SCHENK hält es daher für wahrscheinlich, dafs der Traubenzucker mit dem Eiweifse des Blutes eine chemische Verb. eingegangen ist. RÖHMANN hat diese Verss. wiederholt (**90**. I. 928), seine Ergebnisse liegen indessen weit ab von denen SCHENK's. Statt eines Defizits von 30 u. 45% findet sich als Maximum ein solches von 24%, u. wiederholt beträgt dasselbe nur 3—8%. Der geringere Verlust ist unzweifelhaft dadurch bedingt, dafs RÖHMANN das Koagulum durch nochmaliges Abspritzen besser ausgewaschen hat, u. damit er-

hält die Erklärung RÖHMANN's die beste Stütze, daſs der fehlende Zucker im Koagulum eingeschlossen ist. Trotz der verschiedenen Ergebnisse u. Erklärungsgründe würde indessen die praktische Bedeutung beider Versuchsreihen dieselbe sein, d. h. die Unmöglichkeit zeigen, mit den jetzigen Methoden verläſsliche quantitative Bestimmungen des im Blute oder in Eiweiſs enthaltenden Fll. vorhandenen Zuckers auszuführen. Vf. hat im Laufe der letzten 10—15 Jahre zahllose Zuckerbestimmungen in den verschiedensten Körpergeweben u. Fll. ausgeführt, welche er zum Teil kurz rekapituliert. Alle diese Verss. beweisen mit Bestimmtheit, daſs bei denselben kein nennenswerter Zuckerverlust stattgefunden haben kann. Aber in keinem dieser Verss. war die absolute Menge des vorhandenen Zuckers bekannt u. die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daſs ein gewisser, vielleicht gleichbleibender Bruchteil Zucker in den Koagulis zurückgeblieben sei. Allein Vf. hat auch eine Reihe von Verss., bei welchen gewogene Mengen Zucker dem Blute zugesetzt wurden, u. bei welchen in neun von 16 Verss. der Zucker vollständig wieder gefunden werden konnte, während der Verlust in den anderen sieben Versuchen sich aus dem Verschwinden des Zuckers unter den Versuchsbedingungen u. nicht aus Fehlern der Methode erklärt.

Der Widerspruch zwischen diesen Ergebnissen u. den oben erwähnten von SCHENK u. RÖHMANN scheint dem Vf. durch die angewandte Methode erklärlich. Vf. hat durch essigsaures Eisen das Eiweiſs entfernt, durch Leinwand filtriert, den Rückstand unzählige Male gewaschen, den Beutel mit der Hand u. zuletzt in der Presse scharf abgepreſst u. hat sich wiederholt überzeugt, daſs, wenn das Waschwasser auch nicht die Spur einer Reduktion mehr gab, die durch starkes Pressen in den Pressen gewonnenen Filtrate noch stark reduzierten. Vf. hat nun eine weitere Reihe von Verss. angestellt, sowohl nach den Methoden von SCHENK u. RÖHMANN, wie nach der von ihm selbst benutzten Methode. Ausnahmslos wurde dabei nicht bloſs der gesamte zugesetzte Zucker, sondern auch der im Blute selbst vorhandene Zucker nahezu wieder gefunden. Nur in der ersten Versuchsreihe ist ein nicht unbeträchtliches Defizit von 5—8%, das aber, wenn von dem Blutzucker abgesehen wird, sich auf 1—3,8% je nach der angewandten Methode reduziert. Bei diesem Vers. wurden nahe 2 g Zucker zugesetzt, u. daſs gerade hier nach jeder Methode ein Defizit vorhanden war, beweist, daſs es nicht gelungen war, die Koagula genügend auszuwaschen. Das Ergebnis der Verss. ist also dahin zusammenzufassen, daſs es bei genügendem Auswaschen der Koagula, von der Methode der Entfernung des Eiweiſs unbeeinfluſst, gelingt, allen dem Blute zugesetzten Zucker ganz oder nahezu ganz wieder zu finden. (CPh. 4. 217—22. 19/7. [2/7.].) SACHSSE.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Prüfung von Ölen, Fetten und ähnlichen Körpern.* Zur Unterscheidung vieler Öle voneinander und zur Erkennung von Verfälschungen dient deren Verhalten gegen Chlorschwefel (**88.** 430. 692. 1107. 1111); damit geben einzelne Fette Prodd., die in CS_2 l., andere solche, die darin unl. sind, wieder andere werden durch Chlorschwefel gar nicht angegriffen. Auch durch das Verhalten gegen gewöhnlichen oder ozonisierten Sauerstoff unterscheiden sich die Öle voneinander; indem einzelne schneller, andere langsamer, wieder andere gar nicht dadurch angegriffen werden. Die Bestimmung der Jodabsorption ist ebenfalls ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung von Verfälschungen, doch sind gewisse Vorsichtsmaſsregeln, namentlich Kontrollbestimmungen mit den Reagenzien für sich allein, nötig, um zu fehlerlosen Ergebnissen zu gelangen. (ChN. **62**. 27—28.) BODLÄNDER.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Prüfung von Ölen, Fetten und verwandten Stoffen.* Im Anschluſs an die obige Arbeit teilt Vf. noch eine Reihe Einzelheiten in Betreff der Einw. von Chlorschwefel auf die einzelnen Fette mit. (ChN. **62**. 51.) BODLÄNDER.

Charles E. Cassal, *Verhandlung der Gesellschaft öffentlicher analytischer Chemiker über gefärbten Zucker.* Unter dem Namen „Gelber Krystallrohrzucker" oder

„Gelbe Krystalle" kommt künstlich gefärbter Rübenzucker in den Handel, dessen Farbe je nach der Provenienz von Goldgelb bis Orange variiert. Einige Handelssorten sind wenig sorgfältig gefärbt u. lassen unter der Lupe kleine farblose Krystalle erkennen. Eine Sorte gab mit konz. HCl eine purpurrote Färbung, welche beim Stehen in dunkles Rotbraun überging. Essigsäure machte die Orangefärbung der Krystalle etwas intensiver. H_2SO_4 wirkte ähnlich wie HCl, aber der Farbenübergang ist weniger scharf wegen eintretender Verkohlung. Der Farbstoff zeigte ganz das Verhalten eines Gemisches verschiedener Tropäoline des Handels. Zum Nachweise anderer Farbstoffe, welche mit HCl diese Rk. nicht geben, benutzt Vf. folgendes Verfahren: 1000 g werden in einer Flasche mit 90%ig. A. gewaschen, unter Umständen mehrmals, wodurch die Farbstoffe extrahiert werden, u. die Zuckerkrystalle rein zurückbleiben. Bei einigen Farbstoffen wendet man zur Extraktion schwächeren A., von 75—80%, an. Man filtriert die Lsg., verdampft zur Trockne, nimmt mit A. wieder auf u. behandelt einen vorher schwach mit Aluminiumacetat gebeizten Woll- oder Seidenfaden mit der Lsg.

Bei Ggw. von Farbstoff sind die Fäden dauernd mehr oder weniger gelb gefärbt. Der natürliche gelbe Farbstoff des Rohrzuckers ist weder durch A. extrahierbar, noch liefert derselbe eine Wolle oder Seide dauernd färbende Lsg. Sehr ausgedehnte Verwendung hat Phosphin, Chrysanilinhydrochlorid oder -nitrat zur Färbung gefunden. Mit Phosphin gefärbte Fasern werden durch Alkalien grüngelb gefärbt; bei sehr geringem Farbstoffgehalte wird die Färbung dadurch erst ausgebracht. Tropäolinfarben werden durch Säuren gerötet. Vf. weist schliefslich noch auf die giftige Wirkung einiger der zum Färben von Zucker verwendeten Farbstoffe hin. Dupré erinnert daran, dafs künstliche Färbung sich schon durch die stark gefärbte wss. Lsg. zu erkennen giebt. Stokes erwähnt, dafs Demerarazucker fast stets $SnCl_2$ enthält, während die meisten anderen Zuckerarten mit geringen Mengen von Anilinfarbstoffen gefärbt seien. Newlands bestätigt, dafs fast überall in den Produktionsländern Zucker gelb gefärbt werde durch $SnCl_2$ u. H_2SO_4. Die Redner sind, entgegen dem Vf., für Zulassung künstlicher Färbung von Zucker, vorausgesetzt, dafs nur unschädliche Farbstoffe angewendet werden. (Anl. **16**. 141—49. [7.*].) Hefelmann.

Notizen.

Dubosc u. Henzey, *Verfahren zur Fabrikation von Chlorammonium aus den Nebenprodukten der Gasfabrikation und den Metallchloriden.* (Bull. Soc. ind. de Rouen 1889. **17**. 439.)

Ch. Walrand, *Neuer Apparat zu kontinuierlicher gleichzeitiger Erzeugung von Generator- und Wassergas.* (St. **10**. 511—12.)

F. Lux, *Der Langen-Lux'sche einschenklige Druckmesser.* (Gas. **33**. 217.)

E. Althans, *Neuer Schachtofen zur Darstellung von Heiz- und Leuchtgas und sein Heizwert.* (St. **10**. 397—404. DRP. 51 627.)

Ch. E. Munroe, *Bestimmung der Entzündungstemperatur von Sprengstoffen.* (ZAng. 1890. 272.)

A. Martens, *Vergleichende Untersuchung von Vorrichtungen und Verfahren zur Bestimmung des Kältepunktes und des Flammenpunktes von Schmierölen.* (MTBerl. 1890. 53—78.)

W. Herzberg, *Über den Einfluſs der Dicke auf die Festigkeitseigenschaften von Papier.* (MTBerl. 1890. 92—94.)

Schluſs der Redaktion: den 19. August 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 11. 10. September.

Apparate.

K. Ulsch u. Th. Ganzenmüller, *Über ein Luftthermometer zur Bestimmung höherer Temperaturen in den Rauchgasen von Pfannenfeuerungen.* Für die Ermittelung von Rauchgastemperaturen bis zu etwa 450° benutzen die Vff. Thermometer mit N-Füllung, für Temperaturen bis 650° haben die Vff. ein Luftthermometer konstruiert, das auf demselben Prinzip wie das POUILLET'sche Pyrometer beruht.

Der eigentliche Körper des Thermometers besteht aus einem etwa 20 cm langen u. ca. 20 ccm fassenden cylindrischen Glasgefäfse *a* (Fig. 31 S. 482) aus nicht zu leicht schm. Glase, welches an eine 80 cm lange Kapillare von genügender Stärke angeschmolzen wird. Das Gefäfs ist unten spitz ausgezogen u. hier vorläufig geöffnet. Der Inhalt des Gefäfses wird durch Wägung seines Volums W. bestimmt, das von W. entleerte Thermometer darauf durch Erwärmen u. Durchsaugen von Luft gut ausgetrocknet, zugeschmolzen u. mit trockener Luft gefüllt, indem man das Ende der Kapillare durch ein $CaCl_2$-Rohr mit der Wasserluftpumpe verbindet. Nach Erreichung des Vakuums läfst man Luft durch das $CaCl_2$-Rohr zurücktreten u. wiederholt dieses Verfahren öfters. Durch einen Kautschukschlauch mit engem Lumen verbindet man das Luftgefäfs mit dem Mefsapparate. Letzterer besteht aus einer in Zehntelkubikzentimeter geteilten Bürette *b* von 15 ccm Skaleninhalt. Die Bürette mufs mit W. von derselben Temperatur wie bei Ermittelung des Inhaltes des Thermometergefäfses ausgewogen werden. 1 g bezeichnet dann in beiden Fällen die Volumeinheit. Die Bürette endet oben in ein Rohr *c* mit engem Lumen, an welchem seitlich eine Kapillare *d* angesetzt ist, die zur Verb. der Bürette *b* mit *a* dient. Über diesem Ansatze *d* trägt *c* einen Glashahn, durch welchen die Luft in *a* u. *b* mit der Atmosphäre verbunden werden kann. Unten läuft *b* in ein Rohrstück von 4—5 mm Lumen aus, welches durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen bis nahe an den Boden des weithalsigen Glases *e* geht. Inhalt des letzteren ca. 100 ccm. Dicht neben *b* ist das Niveaurohr *f*, welches durch eine zweite Bohrung des Gummistopfens ebenso wie *b* mittels eines Rohransatzes bis fast auf den Boden von *e* führt. *f* ist oben durch einen Kork verschlossen, durch ein eingesetztes, eng ausgezogenes Glasröhrchen aber mit der Atmosphäre in Verb. Durch die dritte Bohrung des Stopfens, dicht unter demselben endend, geht ein Glasrohr *g* parallel mit *b* u. *f* nach oben bis zur Höhe von *d* u. biegt dann nach rechts horizontal ab. *g* trägt einen Gummischlauch mit Quetschhahn. *e* wird durch *f* bis höchstens zur Hälfte mit konz. H_2SO_4 gefüllt. Die ganze Vorrichtung ist in einen Glascylinder eingesenkt, der oben einen Kork mit kreisförmigem Ausschnitte in der Mitte trägt u. in einer seitlichen Bohrung ein Thermometer *h*. Als Rührer dient ein am Rande des Korkes senkrecht geführter Messingdraht, der unten zu einem horizontalen Ringe abgebogen ist. Durch Einblasen in den Gummischlauch bei geöffnetem Glas- u. Quetschhahne treibt man die H_2SO_4 in das Mefs- u. Niveaurohr, bis sie in ersterem auf Teilstrich 0, in letzterem auf gleicher Höhe steht. Man schliefst den Quetschhahn, dann den Glashahn, notiert die Temperatur des Raumes, in welchem *a* bis jetzt verweilt hat u. setzt dieses nun der zu messenden Temperatur aus. Die Säure fällt in *b* u. steigt in *f*; durch zeitiges Öffnen des Quetschhahnes verhindert man ein zu hohes Steigen in *f*. Ändert sich das in *b* eingetretene Luftvolum nicht mehr, so stellt man die Säure in

b u. *f* gleich hoch, was durch Öffnen des Quetschhahnes oder durch Einblasen durch *d* geschieht, liest das Volum ab u. gleichzeitig die Wassertemperatur. Da die Erhitzung von *a* nicht von 0° an, sondern von einer höheren Temperatur *t* an stattgefunden hat, so ist das Luftvolum zu berücksichtigen, welches bei Erwärmung des Gefäßes von 0^0—t^0 austritt. Dieses Volum ist bei t^0 = 0,003 66 *Vt*, bei 0° = 0,003 66 *Vt*: (1 + 0,0036) *t*. (Glasausdehnung bleibt unberücksichtigt). Addiert man dieses auf 0° reduzierte Volum zu dem in der Bürette abgelesenen, gleichfalls auf 0° reduzierten Volum, so erhält man *v*, welches, in die hier nicht entwickelte Formel:

$$\frac{v}{0{,}003\,633\ V - 0{,}003\,66\ v}$$

eingesetzt, die gesuchte Temperatur ergiebt. *V* = Inhalt von *a*; *v* = Volum der in *b* eingetretenen Luft. Resultate gut. (ZBr. **13**. 325—30. Weihenstephan. Chem. Laborat.) Hefelmann.

Arthur Pfungst, *Neuer Verschluſs für geschweifste Einschmelzröhren zum Laboratoriumsgebrauche.* Der durch Patent geschützte Verschluſs soll ermöglichen, Substanzen bequem im Vakuum oder in irgend einem beliebigen Gase zu erhitzen u. nach beendeter Rk. die gebildeten Gase leicht u. gefahrlos aufzufangen, auch wenn sie unter sehr starkem Drucke stehen. Das offene Ende des geschweifsten eisernen Einschmelzrohres ist bei *aa* (Fig. 32) nach innen hin abgeschrägt und trägt am äufseren Umfange ein Schraubengewinde *bb*, in welches das Gewinde einer Mutter *m* aus Eisen sehr genau paſst. Der Verschluſs des Rohres findet durch einen in das Stück Rundeisen *c* endenden Metallkonus *k* statt, der beim Anziehen der Schraubenmutter *m* das Rohr hermetisch schlieſst. Konus *k* ist an denjenigen Stellen, welche mit den zu erhitzenden Stoffen in Berührung kommen, säure- und alkalifest emailliert, ebenso das Innere des Rohres. Rundeisen *c* hat oben eine cylindrische Ausbohrung mit Schraubengewinde, in welches genau die Schraube *s* paſst. Durch den Konus *k*, Rundeisen *c* u. Schraube *s* geht bis zur halben Höhe der letzteren ein feiner Kanal *t*, von dem sich ein zweiter feiner Kanal in rechtem Winkel abzweigt, welcher seinerseits bei bestimmter Stellung der Schraube *s* in eine ins Freie führende Öffnung einmündet, die durch das Schraubengewinde *x* gebildet wird. Ist Schraube *s* fest angezogen, so ist die Verb. des Rohres mit der Luft abgeschnitten, u. bedarf es erst

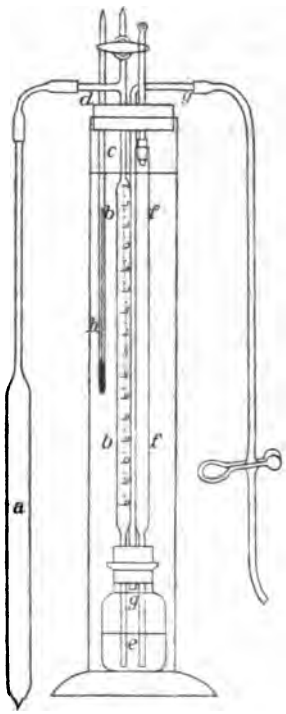


Fig. 31.

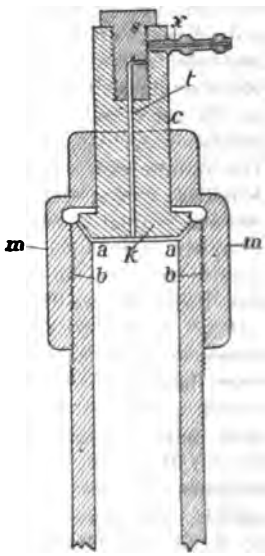


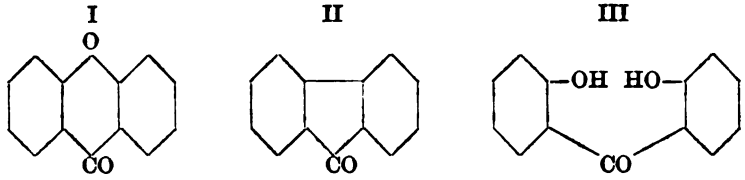
Fig. 32.

einer gewissen Drehung der Schraube, um diese Verb. wieder herzustellen. Um das Einschmelzrohr zu evakuieren, bringt man es durch entsprechende Drehung von *s* mit der Luft in Verb. u. schraubt in das Gewinde *x* ein Metallröhrchen, über welches der zur Luftpumpe führende Gummischlauch gezogen wird. Nach erreichter Luftleere schliefst man das Rohr durch Drehung von *s* wieder ab. Ebenso läfst man durch einen über das in *x* eingeschraubte Röhrchen gezogenen Gummischlauch die in dem Einschmelzrohre entbundenen Gase entweichen, um sie in geeigneter Weise aufzufangen. Behufs Füllung des Rohres mit beliebigen Gasen evakuiert man u. läfst dann durch denselben Schlauch die Gase einströmen. Während des Erhitzens ist Öffnung *x* durch eine Schraube verschlossen. (ChZ. **14**. 1006.) HEFELMANN.

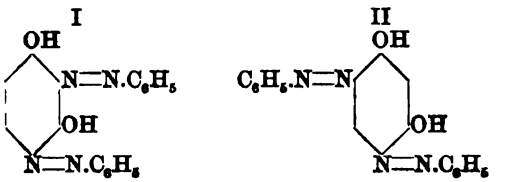
Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Kehrmann, *Über den Einfluſs der Raumerfüllung auf den chemischen Prozeſs.* Im Anschluſs an die vom Vf. gebrachte Abandlung: „Über die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- u. Molekulargröſse der Substituenten" (**90**. I. 518), versuchte Vf. in einer am 1. Febr. bei der Redaktion der „Berichte" eingelaufenen, dort aber zurückgewiesenen Notiz zu zeigen, wie sich von dem neuen Gesichtspunkte aus einige stereochemische Thatsachen beleuchten lassen. Hiernach scheint weniger der Negativitätsgrad der Substituenten, als die Ersetzung eines Teiles des kleineren Wasserstoffes durch gröſsere Atomkomplexe ein wesentliches Moment für die Existenzfähigkeit stereochemisch isomerer Substanzen zu sein. Substitutionen u. Umlagerungen finden um so leichter statt, je kleiner die auf Ort u. Sinn der Veränderung wirkenden Reste sind. Sind die zur stereometrischen Isomerie notwendigen Bedingungen (doppelte Bindung, asymmetrischer Kohlenstoff etc.) gegeben, so wird sich anfangs vorwiegend eine bestimmte Konfiguration bilden, welche in zweiter Phase mehr oder weniger in die unter den Endbedingungen des Versuchs stabilste Form umgelagert wird. Bei Vorhandensein des Zusammenhangs zwischen stereochemischer Isomerie und der Molekulargröſse der Substituenten lieſsen sich in manchen Fällen zur Erforschung der räumlichen Atomlagerung besonders geeignete Substanzen voraussehen. Zwei der drei denkbaren Diacetyldioxime können so labil sein, daſs sie sich sehr schnell in die meist begünstigste Form umwandeln, während das schwerfälligere Benzildioxim, das schwer umgelagert wird, in drei Zuständen existiert. Hierbei hebt Vf. hervor, daſs durch seine Annahme vor allem erklärt werden soll, warum manche Körper in stereochemisch verschiedenen Zuständen existieren können und hingegen andere ganz analog konstituierte, von denen man a priori ein gleiches Verhalten erwarten muſste, nicht, ohne über die die Isomerie bedingende Ursache etwas auszusagen. Diese Annahme wird durch die Beobachtungen C. A. BISCHOFF's (**90**. I. 750; II. 92) begründet, welcher Isomerie bei Körpern fand, die nicht strukturisomer waren, keinen Stickstoff, keine doppelte Bindung enthielten und deren Isomerie auch nicht allein vom asymmetrischen Kohlenstoff abhängen konnte (s. auch **90**. II. 136). BISCHOFF suchte daher die Ursache der Isomerie in den Gröſsenverhältnissen der im Molekül vorhandenen Atomgruppen und entwickelte die Hypothese von der dynamischen Isomerie, die er auf eine durch die Gröſsen der Substituenten beschränkte Rotation einfach gebundener Kohlenstoffsysteme zurückführt. — Weitere Beispiele des Einflusses der Raumerfüllung der Moleküle auf den chemischen Umsatz: 1. Aus von ANSCHÜTZ (**89**. II. 1018), VICTOR MEYER (**90**. I. 467), BISCHOFF (**90**. I. 750) gemachten Beobachtungen ergiebt sich, daſs die Säuren der Fumar-, Lävulin- und Bernsteinsäurereihe um so leichter Säureanhydride, resp. Laktone bilden, je vollständiger in den mit den Carboxylen verbundenen Kohlenwasserstoffresten der Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt ist, u. je gröſser diese Radikale sind. 2. Nach GRÄBE

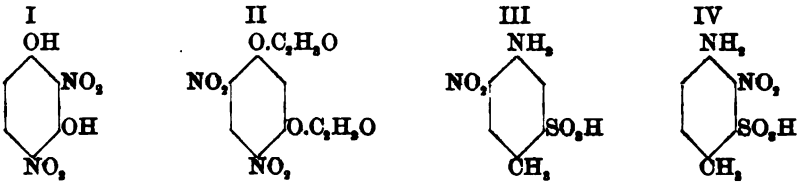
und seinen Schülern reagieren das Xanthon I (nebst Homologen und Substitutionsprodd.) und das Diphenylenketon II weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, wohl aber die aus den Xanthonderivaten hervorgegangenen Oxybenzophenone, z. B. Dioxybenzophenon III.



Dasselbe Carboxylsauerstoffatom reagiert in Körper III mit Hydroxylamin, welches infolge Ringschliefsung durch Anhydridbildung in Körper I diese Fähigkeit verliert. 3. Hinsichtlich des Einflusses der Molekulargröfse der Substituenten im Benzolkern auf die Substitution des Kernwasserstoffes, sei erwähnt, dafs nach KOSTANECKY (**88.** 1610) bei Einwirkung eines Diazobenzolsalzes auf Resorcin in *essigsaurer* Lsg. der Körper I, in *alkalischer* Lsg. der Körper II entsteht:



was nach Verf. dadurch erklärt wird, dafs im zweiten Falle durch die Vergröfserung der Hydroxylgruppe infolge Ersatz von Hydroxylwasserstoff durch Kalium der Ersatz des zwischen den beiden OH befindlichen Wasserstoffes verhindert wird. Die Änderung des Negativitätsgrades ist hier nicht im Spiele, da bei der Nitrierung des freien Resorcins das benachbarte Dinitroresorcin I (s. u.), bei der des Diacetylresorcins das symmetrische Dinitroprod. II entsteht, u. wirkt demnach hier der saure Acetylrest wie dort das positive Kalium. Aus analogen Gründen glaubt Verf., dafs dem Nitroderivat der p-Toluidin-m-sulfosäure von NIETZKI u. POLLINI (**90.** I. 474) die Formel III u. nicht die Formel IV zukommt:



(Jpr. [2.] **42.** 134—42. 12/7. [Mai.] Aachen. Anorgan. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

W. Nernst, *Ein osmotischer Versuch.* Werden zwei Lagg. desselben Lösungsmittels durch eine Schicht einer zweiten, mit letzterem nicht in allen Verhältnissen mischbaren Fl. getrennt, u. kommt den in den beiden Lagg. gelösten Stoffen Unlöslichkeit in dieser Fl. zu, so repräsentiert obige Schicht eine für das Lösungsmittel nicht aber für die darin gelösten Körper durchlässige, oder mit anderen Worten eine „semipermeable" Wand. Gleichgewicht kann nur bestehen, wenn beide Lagg. gleichen Molekulargehalt, d. h. gleichen osmotischen Druck besitzen; anderenfalls bildet sich im Inneren der Zwischenschicht wegen der verschiedenen Löslichkeit der beiden Lagg. ein Konzentrationsgefälle aus, wie sich aus dem Löslichkeitsgesetze des Vfs. (s. o.) ergiebt, welches Lösungsmittel von der verdünnteren zur konzentrierteren Lsg. befördert.

Realisiert wurden diese theoretischen Folgerungen durch einen mit beistehendem Apparate ausgeführten Versuch (Fig. 33). Der Raum *A* enthielt reinen Ä., der Raum *B*, gebildet von einem in eine Kapillare auslaufenden und unten mit dünner Tierblase gut verschlossenen Trichterrohre, enthielt mit Bzl. versetzten Ä. Die Tierblase war vorher mit W. gut getränkt und hatte nur den Zweck, der die beiden äther. Lösungen trennenden Schicht inneren Halt zu verleihen. Das seitliche Ansatzrohr diente zum Füllen des Trichters und wurde durch ein mit Quecksilber gefülltes Reagensröhrchen verschlossen. Alsbald diffundierte Ä. von *A* nach *B* und bewirkte das Ansteigen der Äthersäule im Kapillarrohre, entsprechend dem in *B* herrschenden osmotischen Drucke. Verf. weist schliefslich darauf hin, dafs die in den Pflanzenzellen vorkommenden halb durchlässigen Wände (Protoplasma) möglicher Weise nach einem ähnlichen Mechanismus fungieren. (ZP. 6. 37—41. 1/8. Göttingen.) NERNST.

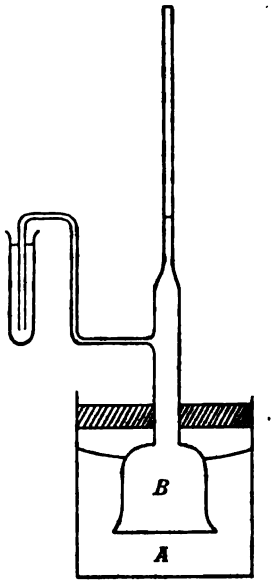
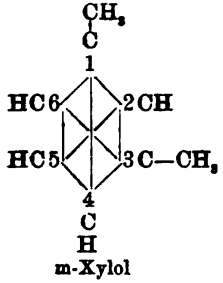


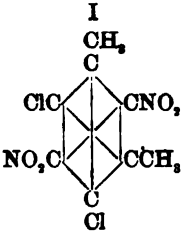
Fig. 33.

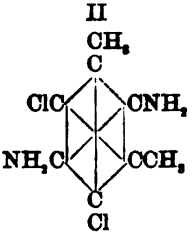
Organische Chemie.

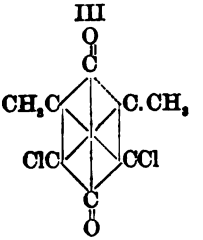
Ad. Claus u. **G. Runschke**, *LXV. Über die Ortsbestimmung des durch direkte Chlorierung entstehenden (4-6-)Dichlor-m-xylols und über einige Derivate desselben.* Die Stellung der Chloratome in dem von CLAUS u. BORSTERT (**90.** II. 52) beschriebenen Dichlorxylol (F. 68°; K. 222°) wurde von Vffn. auf folgendem Wege festgestellt: Das Dichlorxylol (1 Tl.) wird beim Eintragen in ein Gemisch (5 Tle.) von rauch. HNO_3 (D. 1,52) u. Schwefelsäure (1 : 2) zu (2.5)Dinitro-(4.6)dichlor-(1.3)xylol I (F. 223° unkorr., schwach gelbe würfelförmige Krystalle aus Chlf.; wl. in k. A. und Ä.; fast unl. in h. A.; ll. in Chlf. u. Eg.) nitriert; hierauf die Nitroverb. (1 Mol.) (in A. suspendiert) durch Erwärmen mit Zinnchlorür (6 Mol.) u. Salzsäure zu Dichlor-m-xylylen-p-diamin, [(2.5)Diamido-(4.6)dichlor-(1.3)xylol] II (F. 176° unkorr., blendend weifse, bezw. gelblich oder rosa gefärbte Prismen oder Nadeln, werden an der Luft schwarz, aus A.) reduziert. Diese Amidoverb. liefert direkt bei Einw. von salpetriger Säure, resp. bei gelinder Oxydation (verd. wss. Chromsäurelsg., in der Kälte, Eg.-



m-Xylol







Lsg. des HCl-Salzes) Dichlor-m-xylochinon III (F. 178° unkorr., schwefelgelbe Blätter, ll. in A., Ä. etc.), welches allen seinen Eigenschaften nach ein p-Chinon ist, so daſs die p-Stellung der beiden Nitrogruppen im Dinitrochlor-m-xylol I (s. o.) bewiesen ist. Da nun im m-Xylol nur eine einzige p-Beziehung, die Stellen 2 u. 5, möglich ist, so müssen diese den beiden Nitrogruppen zugewiesen werden, so daſs für die zwei Chloratome nur noch die Stellen 4 u. 6 übrig bleiben.

Eine Umlagerung ist wegen der Art des Verlaufs der Rkk. u. wegen der Bedingungen ausgeschlossen, und lieferte in der That die Diamidoverb. beim Behandeln mit Äthylnitrit das Dichlorxylol (F. 68°) zurück. Ob diese neue Methode der Ortsbestimmung einer allgemeineren Anwendung fähig ist, soll durch weitere Unterss. festgestellt werden. Bis jetzt mit Dinitrodibrom-p-cymol, Dichlor-o-xylol ausgeführte Verss. ergaben schon bei der Reduktion Schwierigkeiten, indem das erstere gar nicht reduziert werden konnte, während die Isolierung des Diamidoderivates der zweiten Verb. schwer zu bewerkstelligen ist. — Weiter beschriebene Verbb.: 1. Mononitro-(4.6)dichlor-(1.3)xylol, $(CH_3)_2^{1.3}.C_6H.Cl_2^{4.6}.NO_2^2$(?) (F. 118—119°, rhombische, wasserhelle Krystalle aus A., l. in A., ll. in Ä. u. Lg.), erhalten durch Einw. von rauch. HNO_3 auf Dichlorxylol in Eg.-Lsg. bei Zimmertemperatur. 2. Die isomere Mononitroverb. (F. 106° unkorr., farblose Nadeln), von Scheid durch direkte Nitrierung dargestellt. 3. Amido-(4.6)dichlor-(1.3)xylol, $(CH_3)_2^{1.3}.C_6H.Cl_2^{4.6}.NH_2^2$(?) (F. 85°, unkorr., farblose, sich bald färbende Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf. etc.), eine schwache Base, erhalten aus der Mononitroverb. (F. 118—119°) mittels $SnCl_2$ u. HCl. 4. Dichlor-m-xylohydrochinon, $(CH_3)_2C_6Cl_2(OH)_2$ (F. 224° unkorr., farblose Nadeln, ll. in A., Ä.), erhalten aus dem Chinon (F. 178°, s. o.) mittels $SnCl_2$. 5. (2.5)Dibrom-(4.6)dichlor-m-xylol, $(CH_3)_2^{1.3}.C_6.Br_2^{2.5}Cl_2^{4.6}$ (F. 230° unkorr., weiſse, seidenglänzende Nadeln, ll. in h. Ä., Bzl., Eg. etc.), erhalten durch Versetzen einer Lsg. von Dichlor-m-xylol in Eg. mit etwas Eisen u. 4 Atomen Brom unter Kühlung. (Jpr. [2.] **42**. 110—26. 12/7. [April.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Wilhelm Buddéus, *Über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Natriumcyamid bei Gegenwart von Äthyläther*. Um den von Gerlich (Jpr. [2.] **13**. 270) mit *Pseudotriphenylmelamin* bezeichneten Körper $(C_7H_6N_2)_x$ näher zu untersuchen, suchte Vf. zu diesem Körper nach den von Gerlich gegebenen Vorschriften zu gelangen, aufserdem wurde die Darst. des Benzoylcyanamids durchgeführt u. hierbei folgende Resultate erhalten:

1. 1 Mol. Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, u. 2 Mol. Natriumcyamid, NaNHCN, reagieren bei Ggw. von Ä. unter Bild. von *Natriumbenzoylcyamid*, $Na(C_6H_5.CO).NCN$ (prismatische Nadeln, ll. in W., A.), Cyanamid u. Chlornatrium nach der Gleichung:

$$2Na.NH.CN + C_6H_5.COCl = NaCl + CN.NH_2 + Na(C_6H_5.CO)N.CN.$$

2. Wegen der Schwerlöslichkeit des *Benzoylcyamids*, $C_6H_5.CO.NH.CN$ (F. 126° unter Gelbfärbung u. Zers., rhombische Nadeln oder Prismen, ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. W., unl. in PAe., Trennungsmittel von Benzoësäure), in W. läfst sich dasselbe aus seinen Salzen (wss. Lsg. des Natriumsalzes) durch Mineralsäuren (konz. Salzsäure), nicht aber durch organische Säuren, fällen. 3. Benzoylcyamid zerfällt beim Erhitzen für sich in Kohlendioxyd, Benzonitril (K. 190°, Öl) u. Dicyandiamid (F. 206°) nach der Gleichung:

$$4C_6H_5.CO.NH.CN = 4C_6H_5.CN + 2CO_2 + (CN.NH_2)_2.$$

4. Tribenzoylmelanin durch Erhitzen von Benzoylcyamid in geeigneten Lösungsmitteln zu gewinnen, gelang nicht, indem sich hierbei das letztere nicht polymerisiert. 5. Mit Alkoholen zers. sich Benzoylcyamid beim Erhitzen in die entsprechenden Benzoësäureester u. Cyanamid, z. B.:

$$C_6H_5.CO.NH.CN + C_2H_5.OH = CN.NH_2 + C_6H_5.CO_2.C_2H_5.$$

6. Die Salze des Benzoylcyamids sind mit Ausnahme des *Silbersalzes*, $AgC_6H_5.CO$.

N.CN (weifser, am Lichte sehr beständiger flockiger Nd.), ll. in W. u. A. 7. Das *Bariumsalz* zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril, Kohlendioxyd u. Bariumcyamid; bei nicht zu starkem Erhitzen bilden sich erst Cyanate, die weiter in Cyamide u. CO_2 zerfallen:

$Ba(C_6H_5.CO.N.CN)_2 = Ba(NCO)_2 + 2C_6H_5.CN$; $Ba(NCO)_2 = Ba.N.CN + CO_2$.

8. Natriumcyamid (1 Mol.) u. Chlorbenzoyl (1 Mol.) liefern bei Ggw. von Ä. als Endprodd.: Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff, Benzonitril, Cyanamid, Chlornatrium, Dibenzoylcyamid, unsymmetrischen Dibenzoylharnstoff, $(C_6H_5.CO)_2N—CO—NH_2$ (F. 197°, weifse Nadeln aus A., zerfällt durch verd. Säuren u. Alkalien in Benzoësäure, CO_2 u. NH_3) u. zwei isomere Körper von der Formel $(C_7H_4N_2)_x$ (F. über 360°, gelbe Nadeln, resp. hexagonale u. rhombische Prismen, sublimieren bei dunkler Rotglut unzers., werden durch rauchende Salpetersäure kaum verändert; unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. in Phenol, Anilin, Nitrobenzol, Chinolin). Die Rk. war nach folgender Gleichung verlaufen:

$$5NaNH.CN + 5C_6H_5.COCl =$$
$$5NaCl + CN.NH_2 + CO_2 + 2HCN + 2C_6H_5CN + C_7H_4N_2 + (C_6H_5.CO)_2N.CO.NH_2.$$

Die Reaktionsphasen sind folgende:

1. $2Na.NH.CN + 2C_6H_5.COCl = 2NaCl + (C_6H_5.CO)_2.N.CN$.
2. Ein Teil des Dibenzoylcyamids zers. sich folgendermafsen:
$$(C_6H_5.CO)_2.N.CN = CO_2 + 2C_6H_5.CN.$$
3. Ein anderer Teil des Dibenzoylcyamids zersetzt sich mit Cyanamid, wie folgt:
$$3(C_6H_5.CO)_2.N.CN + 3CN.NH_2 =$$
$$2CO_2 + 4C_6H_5.CN + 2H_2O + 4HCN + 2C_7H_4N_2.$$

9. Dibenzoylcyamid entsteht auch direkt aus Silbercyamid u. Benzoylchlorid u. geht leicht durch Wasseraufnahme in Dibenzoylharnstoff über. (Jpr. [2.] **42**. 82—109. 12/7.)
WACHTER.

Robert Otto u. **Georg Holst**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der Pyrocinchonsäure, α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und α-Dichlorpropionsäure, sowie auf das Chlorid der Pyrocinchonsäure.* Nachdem B. HÖTTE (**37**. 531) auf Anregung von E. v. MEYER durch das Studium der Einw. von Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid zuerst zur Beantwortung der Frage beigetragen hatte, wie sich das Phenylhydrazin bei Vorgängen verhält, durch welche einem Molekül desselben unter Wasserbild. zwei Atome Wasserstoff entzogen werden, untersuchten Vff. die Einw. des Phenylhydrazins auf oben erwähnte Körper und erhielten hierbei folgende Resultate: 1. Zwei Moleküle Phenylhydrazin u. ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid, beide in wenig Bzl. gelöst, liefern durch einfache Addition einen Nd. von *Phenylhydrazinsalz der Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure*, $C_{18}H_{22}N_4O_3$ (fast weifses, krystallin. Pulver, schon beim Umkrystallisieren zersetzbar; liefert beim Schütteln mit verd. Salzsäure unter Zers. salzs. Phenylhydrazin u. Pyrocinchonsäureanhydrid). Beim Erhitzen dieses Salzes auf 110—120° oder beim Erwärmen (selbst bei gewöhnlicher Temperatur) der alkoh. Lsg. desselben wird 1 Mol. W. u. Phenylhydrazin abgespalten, u. es entsteht *β-Pyrocinchonylphenylhydrazin*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (F. 129°, monosymmetrische, hellgelbe, mefsbare Prismen, unl. in W., l. in Bzl. u. Chlf., ll. in Weingeist u. Ä.); als Zwischenprod. bildet sich wahrscheinlich unter Austritt von W. das Pyrocinchonyldiphenylhydrazid. Rkk.:

$$\begin{matrix}CH_3—C—CO\\ CH_3—C—CO\end{matrix}\!\!>O + 2NH_2—NH.C_6H_5 = \begin{matrix}CH_3—C—CO—NH.NH.C_6H_5\\ CH_3—C—CO_2.NH_2.NH.C_6H_5\end{matrix} =$$
$$\begin{matrix}CH_3—C—CO—NH\\ CH_3—C—CO—N.C_6H_5\end{matrix} + NH_2.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Dafs der abgespaltene Körper β-Pyrocinchonylphenylhydrazin u. nicht die α-Verb.

ist, ergiebt sich aus dem von HÖTTE beschriebenen, auf völlig analoge Weise entstehendem β-Phtalylphenylhydrazin. — 2. Werden die äther. Lsg. von 3 Mol. Phenylhydrazin u. einem Molekül Pyrocinchonchlorid (K. 220—230°, wenig gelbliche, ölige Fl.) unter Abkühlung zusammengebracht, so entsteht ein Nd. von *α-Pyrocinchonylphenylhydrazin*: $\begin{matrix}CH_3-C-CO\\ \|\\ CH_3-C-CO\end{matrix}>N.NH.C_6H_5$ (F. 187°, gelbe Nadeln, wl. in k. A., l. in h. A. u. Bzl., unl. in W.), u. 2 Mol. salzs. Phenylhydrazin. 3. Bzl.-, resp. äther. Lsgg. von 1 Mol. α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure u. 4 Mol. Hydrazin reagieren unter Bild. von salzsaurem Phenylhydrazin, Stickstoff, wahrscheinlich Benzol u. β-Pyrocinchonylphenylhydrazin (s. o.). 4. Auf das Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure wirkt Phenylhydrazin so, daſs 8 Mol. des letzteren mit einem Molekül des Anhydrids teils durch Anlagerung des einwertigen Restes —NH.NH.C_6H_5 an das Radikal der α-Dichlorpropionsäure, teils durch Eintritt des zweiwertigen Phenylhydrazinrestes $=N.NH.C_6H_5$ für die beiden Chloratome den Körper $\begin{matrix}CH_3.C.CO.NH.NH.C_6H_5\\ \|\\ N.NH.C_6H_5\end{matrix}$ (F. 163°, weiſse glänzende Blättchen aus verd. A., wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl.) neben einem Molekül W. u. 4 Mol. salzs. Phenylhydrazins lieferte. Bemerkt sei noch, daſs bei Einw. von Phenylhydrazin auf die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure u. die α-Dichlorpropionsäure eine Abspaltung von Chlor u. Bild. von salzs. Phenylhydrazin nicht eintrat. (Jpr. [2.] **42**. 65—81. 12/7. [Febr.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

C. Willgerodt u. **B. Hermann**, LXVI. *Über Derivate des o-p-Dinitrophenylphenylhydrazins.* 1. Durch Bestimmung der Molekulargewichte nach der RAOULT'schen Methode erwiesen sich folgende zwei Körper (**89**. II. 685) als Abkömmlinge des *einfachen* Azobenzols: a. Nitronitrosoazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO)NO_2$; mittels Eg. festgestellt; b. Dinitrosoazobenzol, $C_{12}H_8N_4O_2$, mittels Naphtalin. 2. Weitere Derivv. des Azobenzols: a. p-Trinitroazobenzol, $(NO_2)^4HC_6.N_2^1.C_6H_3.NO_2^2.NO_2^4$ (F. 170°, rote Nadeln aus A., ll. in A., Ä., Chlf. etc., unl. in W.), erhalten aus Dinitrophenylphenylhydrazin oder o-p-Dinitroazobenzol mittels rauchender HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temp. (dann Wasserbad), wird beim Kochen mit wss. Kalilauge blaugrün, dann dunkel bis schwarz; rauchende HNO_3 oxydiert den Körper beim Erhitzen zu Tetranitroazobenzol, rauchende Salpeterchromsäure zu einem Körper (F. 133°), der mit ZUURDEEG's p-Trinitroazoxybenzol (F. 136—137°) harmoniert; b. o-p-Tetranitroazobenzol, $NO_2^4.NO_2^3(?)H_3C_6.N_2^1.C_6H_3.NO_2^2.NO_2^4$ (F. 222° unkorr., orangefarbene Tafeln aus A. u. Eg., unl. in W., wl. in A., Ä., ll. in Bzl., Eg., Chlf.), erhalten durch Kochen von o-p-Dinitroazobenzol mit überschüssiger rauchender HNO_3; c. Trinitronitrosoazobenzol, sehr wahrscheinlich $(NO_2)^4(NO_2)^3H_2C_6.N_2^1.C_6H_2(NO)^2(NO_2)^4$ (F. 224° unkorr., gelbe Kryställchen aus Eg. u. Bzl., wl. in h. W., h. A. u. Ä., l. in Eg., Bzl., Chlf.), erhalten durch Kochen von Nitronitrosoazobenzol mit rauchender HNO_3; beim Kochen mit wss. Kali färbt sich die Fl. zunächst gelb, dann braun, nicht aber blau (Unterschied von Tetranitrazobenzol); d. Dinitrodinitrosoazobenzol, $C_{12}H_6N_2(NO_2)_2(NO)_2$ (F. 238°, gelbe Nadeln aus Eg. u. A., durch W. fällbar), erhalten durch Erwärmen von Dinitrosoazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO)_2$ (1 : 2 : 4) mit rauchender HNO_3. Zu bemerken ist, daſs die Nitrosogruppen letzterer Verbb. weder durch rauchende HNO_3, noch Eg.-Chromsäuregemisch zu Nitrogruppen oxydiert werden u. daſs diese Verbb. die LIEBERMANN'sche Rk. nicht liefern. Demnach giebt es zwei verschiedene Klassen von Nitrosokörpern, in deren Arten der Stickstoff direkt mit dem Kohlenstoff verbunden ist, u. sei darauf hingewiesen, daſs die Annahme von WILLGERODT's Stickstoffdoppeltetraeder zwei verschieden konstituierte Nitrosogruppen zuläſst, von denen sich die eine leicht, die andere dagegen schwierig oder gar nicht zur Nitrogruppe oxydieren lassen müſste. 3. Bromderivate: a. Gemenge (F. 242°, hellgelbe

Nädelchen aus A.) von wahrscheinlich Nitronitrosomonobromazobenzol mit einem anderen Körper; erhalten durch Behandlung des Dinitrohydrazobenzols mit geringen Mengen von Brom in Chlf.-Lsg.; b. eine Dibromverb. (F. 190°, rote Nadeln aus A.), durch Einw. von Br (Überschuſs) auf Dinitrohydrazobenzol (Chlf.-Lsg.); c. Dinitrodibromazobenzol, $C_{12}H_6Br_2N_2(NO_2)_2$ (F. gegen 190°, rote Nadeln aus A., Chlf., Eg.), erhalten durch Einw. überschüssigen Broms auf Dinitroazobenzol in Chlf.-Lsg. Diese Dibromverb. ist der vorigen sehr ähnlich u. soll durch weitere Verss. festgestellt werden, ob beim Bromieren der Nitrohydrazoverbb. gebromte Nitro- oder Nitronitrosoazokörper entstehen. (Jpr. [2.] **42**. 126—33. 12/7. [April.] Freiburg i/B. Chem.-Univ.-Lab.) WACHTER.

P. Beyer, *Krystallographische Untersuchungen von Terpenderivaten.* Mit 22 Holzschnitten. 1. *α-Rechts- und Links-Limonennitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}NO.Cl$, F. 103°. Sämtliche krystallographische u. optische Winkel der beiden Verbb. stimmen nahe überein; monoklin mit a : b : c = 0,78434 : 1 : 1,0395; ac = 78°48½′.

2. *Rechts- und Linkscarvoxim*, $C_{10}H_{15}NO$, F. 72°. Übereinstimmend für beide wurden die Elemente der monoklinen Krystalle zu a : b : c = 0,87389 : 1 : 0,36669; ac = 79° 6′ bestimmt, von früheren Messungen (MASKELYNE 1877) weniger abweichend, als die mit Druckfehlern behafteten Angaben es scheinen.

3. *Nitrosodipenten*, $C_{10}H_{15}NO$, F. 93°; durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen von Rechts- u. Linkscarvoxim entstanden. Monoklin mit a : b : c = 0,85241 : 1 : 0,35777; ac = 74°37′. Hiernach sind die Elemente von denen der Nr. 2 nur hinsichtlich ac bedeutender verschieden.

4. *Nitrosoterpen (Nitrosopinen) aus Rechts- und Linkspinen*, $C_{10}H_{15}NO$. Abweichend von früheren Messungen (MASKELYNE 1879) wurden die Elemente der monoklinen Krystalle bestimmt zu a : b : c = 1,3948 : 1 : 0,88127; ac = 70° 12′. P ∞ (011) wurde nur an dem aus Linkspinen gewonnenen Präparate beobachtet.

5. *Rechts- und Links-Limonen-α-nitrolpiperidid*, $C_{10}H_{16}.NO.NC_5H_{10}$, F. 94°. Rhombisch mit a : b : c = 0,82973 : 1 : 0,77475.

6. *Rechts- und Links-Limonen-β-nitrolpiperidid*, $C_{10}H_{16}.NO.NC_5H_{10}$, F. 110 bis 111°; beide Präparate vollständig übereinstimmende monokline Krystalle mit a : b : c = 0,6328 : 1 : 0,414211; ac = 77° 40′ bildend.

7. *Rechts- und Links-Limonen-α-nitrolanilid aus Rechts- und Links-Limonennitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}.NO.N.HC_6H_5$, F. 112—113°. Auch hier herrscht vollständige krystallographische Übereinstimmung; monoklin mit a : b : c = 0,85459 : 1 : 1,1499; ac = 73°0′.

8. *Benzoylverbindung aus α-Rechts-Limonennitrosochlorid.* Die chemische, noch nicht näher untersuchte Substanz bildet rhombische Krystalle mit 0,79322 : 1 : 0,51320.

9. *Rechts- und Links-Pinennitrolbenzylamin*, $C_{10}H_{16}.NO.NH.CH_2.C_6H_5$, F. 122 bis 123°. Die rhombisch-hemiëdrischen Krystalle sind den Winkeln nach identisch mit a : b : c = 0,85912 : 1 : 0,94228, dagegen durch die beiden Hälften der Sphenoide verschieden.

10. *α-Dipentennitrolbenzylamin*, $C_{10}H_{16}.NO.NH.CH_2.C_6H_5$, F. 109—110°. Monoklin mit a : b : c = 0,77227 : 1 : 0,36393; ac = 78°29′.

11. *Sylvestrennitrolbenzylamin*, $C_{10}H_{16}.NO.NH.C_7H_7$, F. 71°. Rhombisch mit a : b : c = 0,70238 : 1 : 0,43482.

12. *Hydrochlorlimonennitrolanilid*, $C_{10}H_{17}Cl.NO.NH.C_6H_5$, F. 135—136°. Triklin mit a : b : c = 0,71036 : 1 : 1,0351; bc = 101°9′; ac = 103° 4′; ab = 78° 22′.

13. *Hydrochlordipentennitrolanilid*, $C_{16}H_{17}.Cl.NO.NH.C_6H_5$. Triklin mit a : b : c = 0,70613 : 1 : 0,98191; bc = 101° 6′; ac = 102° 39′; ab = 78° 18′.

14. *Hydrochlorlimonennitrol-p-toluidid*, $C_{10}H_{17}.Cl.NO.NH.C_6H_4.CH_3$, F. 135°. Quadratisch mit a : c = 1 : 1,062232.

15. *Pinoldibromid*, $C_{10}H_{16}O.Br_2$, F. 94°. Rhombisch mit a : b : c = 0,5700 : 1 : 1,5553.

16. *Pinolnitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}O.NO.NC_5H_{10}$, F. 154°. Monoklin mit a : b : c = 1,0613 : 1 : 1,0462; ac = 83° 36'. (Programm 26 Seiten. 13/4. Breslau. Min. Inst. d. Univ.; Sep.-Abdr. vom Vf.) NIES.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Richard Knorr, *Untersuchungen über die Verschlechterung der Luft durch Gasheizapparate.* Verfasser erwähnt zwei Fälle von Vergiftungen, die auf ausströmende Gase von einem Gasofen, wie solche für Badezimmer benutzt zu werden pflegen, zurückgeführt werden konnten. Er untersuchte daher die Luft in einem Raume, welcher durch einen „Wasserstromheizapparat durch Gas" (DRP. 27 876) geheizt wurde. Er fand eine enorme Erhöhung des CO_2-Gehaltes des betreffenden Raumes und schliefst aus den Verss., dafs die beobachteten Vergiftungserscheinungen auf eine kombinierte Wirkung der CO_2-Anhäufung u. des Sauerstoffmangels zurückzuführen seien. Als Forderung stellt er demgemäfs auf, dafs alle gröfseren Gasheizapparate, die keinen oder einen ungenügenden Abzug für die Verbrennungsgase besitzen, staatlich verboten werden sollten. (AH. **11**. 86—113. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Arnulf Schönwerth, *Bestimmung der Luftgeschwindigkeit in Ventilationsröhren mittels des Manometers.* Vf. hat die Angaben des COMBES-RECKNAGEL'schen Anemometers mit denen des RECKNAGEL'schen Differentialmanometers u. des Alkoholmanometers von STOLLNREUTHER-München verglichen, woraus sich ergab, dafs das Manometer für die Messungen von Luftgeschwindigkeiten ein ebenso einwandfreies Instrument ist, wie das Anemometer. Letzteres ist zwar leichter transportfähig, kann aber bei Messungen von Luftgeschwindigkeiten in engen Röhren oder dicht an den Wandungen des Kanales nicht benutzt werden. Auch beschränkt der dem Differentialmanometer beigegebene Hilfsapparat in keiner Weise wegen seiner minimalen Dimensionen die Luftzirkulation im Kanale. Vf. giebt Vorschriften über die Aufstellung des Manometers u. über eine vereinfachte Aichung durch Ablesen von Längenmafsen an. (AH. **11**. 114—36. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Fritz Strassmann, *Weitere Mitteilungen über die Bedeutung der Verunreinigungen des Trinkbranntweines.* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Schlusse, dafs die Gesamtmenge des seinen Versuchstieren pro Kilogramm zugeführten A. bis zu dem hierdurch bedingten Tode bei einem Rohsprit (mit 84,8 Vol.-% A., 0,314% Fuselöl, Aldehyd u. Furfurol in Spuren) keine geringere war, als bei dem Reinsprit. Während z. B. 20 ccm des ersteren gut vertragen wurden, rief eine Steigerung auf nur 22,5 ccm Reinsprit bedrohliche Erscheinungen u. schliefslich den Tod hervor. „Für die stärkere deletäre Wirkung eines Spiritus von 0,5—0,5% Fusel (auf 100% A. berechnet) gegenüber einem völlig fuselfreien hat bisher weder die klinische Erfahrung, noch das Tierexperiment Beweise erbracht, die mitgeteilten Verss. lassen im Gegenteile mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs eine solche stärkere Wirkung nicht existiert." (DVG. **22**. 418—29. Berlin.) PROSKAUER.

Marx, *Die gesundheitspolizeiliche Überwachung des Verkehrs mit Milch.* Verf bespricht die Intoxikationen u. Infektionen durch Milch (auch durch Ziegenmilch), die Ursachen derselben, die Methoden der Milchuntersuchung und fafst seine Erörterungen, welche nur Bekanntes darbieten, in 16, die gesundheitspolizeiliche Überwachung des Verkehrs mit Milch betr. Schlufssätze zusammen. Schliefslich verlangt er auch eine Überwachung der konservierten Milch, giebt der SCHERFF'schen Milch-

präserve vor der kondensierten Milch den Vorzug u. will ebenfalls die Kuranstalten, die Kefir und Kumys in den Handel bringen, der sanitätspolizeilichen Überwachung unterworfen wissen. (DVG. **22**. 430—70. Erwitte.) PROSKAUER.

B. H. Paul u. **A. J. Cownley**, *Gehalt des Thees an Theïn.* Der Theïngehalt in verschiedenen, von Händlern bezogenen Theesorten betrug 2,93—3,93%, von chinesischem Thee 2,42—3,78%, von japanesischem 2,60—2,93%, von Java Pecco 3,41 bis 4,10%, von Java Pecco mit Souchong 3,16%, bezogen auf Trockensubstanz. Eine Abhängigkeit des Preises vom Theïngehalte war nicht zu erkennen. (PTr. [3.] **1048**. 61.) BODLÄNDER.

C. Bischoff, *Die Nahrungsmittelkontrolle in Berlin in Verfolg des Gesetzes vom 14. Mai 1879.* Vf. berichtet über die Nahrungsmittelkontrolle in Berlin u. über die Organisation der Nahrungsmittelpolizei daselbst. Im Verlaufe der 10 Jahre sind mehr als 40000 Proben von Nahrungs- und Genufsmitteln jeder Art der Unters. unterworfen worden.

Von speziellen Angaben seien folgende erwähnt: Unter den *Teigwaren* wurde als Färbemittel nicht selten Dinitrokresol u. Martiusgelb, niemals Pikrinsäure beobachtet. Der Fettgehalt von Eiernudeln (vgl. BEIN **90**. I. 735. 741. 867) kann als Indikator für den Zusatz geringerer, bezw. gröfserer Mengen von Gelbei benutzt werden. In den geringwertigsten Eiernudeln sind mindestens 1%, in guten Fabrikaten 2—3% Ätherextrakt vorhanden. — Bei *gebranntem Kaffee* wurden Beimengungen von gebranntem Mais u. gebrannten Lupinen in ganzen Körnern gefunden. Vielfach besteht der Usus, Kaffee schwächer zu brennen, um ein besseres Aroma zu erzielen, u. alsdann mit Caramel zu glasieren. Der billige Santoskaffee ist eine schlechte Ware, welche sich während des Brennens äufserlich bald ändert; vielfach wurde auch Havariekaffee angetroffen, welcher im gebrannten Zustande keinen Glanz besafs u. eher Kohlenstückchen glich. Sein Aufguſs schmeckte widerlich; beim Brennen trat Trimethylamingeruch ein. — Beim *Thee* werden Verfälschungen mit nicht dem Theestrauch angehörigen Blättern gegenwärtig sehr selten angetroffen. Vf. hatte bisher nur Blätter anscheinend einer Weidenart oder dem Kaffeebaum herrührend angetroffen; einmal fand er Rosenblätter in schwarzem Thee. — Augenblicklich kommen im Berliner Handel *Cichorien* vor, welche bei einem mittleren Feuchtigkeitsgehalt von ca. 15% höchstens 10% Asche enthalten, während früher 20% Gesamtasche gefunden wurden. Die Umhüllungen von Cichorien und Kaffeesurrogaten enthielten früher Bleifarben, jetzt aber nur organ. Farbstoffe. — *Scheibenäpfel* enthielten bis 0,1% Zink. Äufserst häufig wurde Pfeffer verfälscht gefunden. Verf. konzediert für schwarzen Pfeffer einen Aschengehalt von 9%, für weifsen 4—5%. — *Cassia* wird mit „Zuckerkistenholz" (Cedrela oderata) oder Ocker gefälscht. Vf. führt ein Rezept an, wonach empfohlen wird, aus Gerstenmehl, Maismehl, Chromrot und Eisenocker, mit Zimmtöl parfümierten, gemahlenen Zimmt herzustellen. — Bei *Piment* waren Verfälschungen mit Nelkenstielen nicht selten; für *Muskatblüte* wird als Zusatz die wilde Macisblüte (Bombaymacis) benutzt. *Safran* wurde ebenfalls häufig mit Saflor, Ringelblumen, gefärbter Stärke, künstlichen Theerfarbstoffen und Curcuma verfälscht angetroffen. — *Provenceröl* kommt schon aus Frankreich mit Sesam-, Erdnufs- und Mohnöl gefälscht an. (DVG. **22**. 395—417. Berlin.) PROSKAUER.

A. Venuta, *Beschaffenheit der Milch kastrierter Kühe.* Kühe, welche vor der Verschneidung 8—10 l Milch täglich ergaben, gewannen schon 2 oder 3 Tage danach diesen Milchertrag wieder und schienen mehr geneigt, den Ertrag zu steigern, als darin nachzulassen, in einigen Fällen auch etliche Monate lang bis zur Ggw. sich auf gleicher Höhe des Ertrages zu erhalten. Der Gehalt der Milch von einer verschnittenen Kuh im Vergleich mit einer anderen aus der Turiner Gegend stellte sich nach der Analyse MUSSO's, wie folgt:

	kastrierte Kuh	nicht kastrierte Kuh
Wasser	83,76	87,0
Fett	6,27	4,0
Eiweifsstoffe	4,02	3,50
Milchzucker	5,15	4,75
Asche	0,80	0,75

(Jl. mod. Zoviatro. 1890. Nr. 2. Turin; Molk.-Z. 1890. 7.) PROSKAUER.

Hittcher, *Mitteilungen aus der Versuchsmolkerei Kleinhof-Tapiau.* Auf Veranlassung von FLEISCHMANN sollten Ermittelungen über die Beschaffenheit der Milch einzelner Kühe angestellt werden. Die Fettbestimmungen, mit dem Laktokrit ausgeführt, stimmten mit den nach der SOXHLET'schen Methode ausgeführten überein. Bei einem Fettgehalt über 5% versagen beide Verfahren. Für Zentrifugenmagermilch liefert das Laktokrit ebenfalls keine richtigen Resultate.

Die Milchbildung und Fettabsonderung erfolgt nach den Verss. des Verf's. bei den einzelnen Kühen sehr verschieden. Bei der Mehrzahl der Kühe hatte der Weidegang einen günstigen Einfluſs auf die Milchsekretion in quantitativer wie qualitativer Hinsicht. Bei der Brunst sank bei einzelnen Kühen der Fettgehalt ganz auſserordentlich, bis auf 1,7%, während bei manchen die Milchsekretion kaum von der normalen abwich. Bez. der Vererbung wurde beobachtet, daſs sich die Geringwertigkeit der Milch bei einer Kuh von der Mutter auf die Tochter fortpflanzte. Die Eigenschaft, eine gehaltreiche Milch abzusondern, ist eine rein individuelle, welche manchen Tieren in besonders hohem Grade innewohnt. (MolkZ. 1890. 6; VNa. 5. 2—3.) PROSK.

G. Dragendorff, *Fälschungen in Rufsland.* 47 von 159 Proben *Milch* waren halb abgerahmt. *Butter*fälschungen, mit fremden Fetten, wurden nicht beobachtet. Vf. ist gegen Aufstellung von unteren Grenzzahlen bei der REICHERT-MEISSL'schen Zahl. *Weinessig.* Die meisten waren aus Essenzen hergestellt; Vf. beanstandet dieses Vorgehen nicht, fordert aber, daſs die Mischung nicht zu verd. sei und mit trinkfähigem W. geschehe. Weinessig enthalte wenigstens 4%, besser 4½% Essigsäure. *Thee.* 7 Proben enthielten fremde oder bereits ausgezogene Blätter, 16 waren gröblich mit Blättern von Epilobium angustifolium u. a. Blättern, mit braunen erdigen Substanzen, eingedampften Pflanzenextrakten, Sand etc. verfälscht. *Gefärbte Gewebe und Papiere.* JORBAN hat nach dem Verfahren des Vf.s in 3 Baumwollen As_2O_3, weniger als 0,08 mg, in 3 Wollen mehr als je 0,08 mg, in 6 Seiden weniger als je 0,08 mg, in 16 Papieren endlich As_2O_3 gefunden, davon enthielten 6 ca. 0,07 mg. In vielen Stoffen wies Vf. neuerdings As_2O_3 nach, auch Sb_2O_3. Von 41 As-haltigen Tapeten wurden 7 als gesundheitsschädlich beanstandet, weil pro 100 qcm 0,10 mg As_2O_3 gefunden wurden. Namentlich braune, braunrote u. rote Gewebe u. Papiere waren As-haltig. Zulässig sind nach dem Vf. nur Stoffe u. Papiere mit weniger als 0,10 mg As_2O_3 pro 100 qcm. (RFa. **3**. 208—9. Dorpat. Pharm. Inst.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus.* II. 2. *Der Isomorphismus bei den Alkali- und Silberchloraten.* In Forts. früherer Unterss. (**90**. I. 568) wurde zunächst die isodimorphische Reihe $NaClO_3$, $AgClO_3$ geprüft. Unter Anwendung der in der zitierten Arbeit eingeführten Formeln läſst sich das Resultat, wie folgt, fixieren:

(Tesseral) 18,2% $AgClO_3$—$NaClO_3$ 28,5% (quadratisch).

Ein selbtständiges Doppelsalz existiert nicht. Eine zweite Reihe von Unterss. betraf den Isodimorphismus zwischen $KClO_3$ und $AgClO_3$, u. führt zur Formel:

(Monoklin) 0,5% $AgClO_3$—$KClO_3$ 0,5% (quadratisch).

Zwischen beiden Salzen existiert ein Doppelsalz $KAgCl_2O_6$, das zwar auch, wie $AgClO_3$, quadratisch krystallisiert, aber im Gegensatze zu dem prismatischen Typus der Krystalle des letzteren in Pyramiden mit Basis. Die aus der früheren Arbeit bekannte Kontrolle mittels der D. konnte nicht durchgeführt werden. Für $KClO_3$—$NaClO_3$ resultiert:

(Tesseral) 0,5% $KClO_3$—$NaClO_3$ 0,5% (monoklin)

ohne Doppelsalz. *Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumchlorat* scheinen isomorph im monoklinen Systeme zu sein, *Lithiumchlorat* ist vermutlich rhombisch.

3. *Die isomorphen Beziehungen der Alkali- und Silbernitrate, -chlorate, -bromate und -jodate.* Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Formel	Krystallsysteme und Axenverhältnisse				
KNO_3	—	—	—	rhombisch 0,591 : 1 : 0,701	—
$KClO_3$	—	—	—	—	monoklin 0,8256 : 1 : 2,3502 ac = 89° 47′
$KBrO_3$	—	—	hexagonal 1 : 1,3542	—	—
KJO_3	tess.	—	—	—	—
$(NH_4)NO_3$	—	—	—	rhombisch 0,9657 : 1 : 0,8514	—
$(NH_4)ClO_3$	—	—	—	—	monoklin
$(NH_4)BrO_3$	—	—	—	—	monoklin
$(NH_4)JO_3$	—	quadr. 1 : 1,014	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	hexagonal 1 : 0,8276	—	—
$NaClO_3$	tess.	—	—	—	—
$NaBrO_3$	tess.	—	—	—	—
$NaJO_3$		—	—	rhombisch	—
$AgNO_3$	—	—	—	rhombisch 0,943 : 1 : 1,3697	—
$AgClO_3$	—	quad. 1 : 0,9325	—	—	—
$AgBrO_3$	—	quad. 1 : 0,943	—	—	—
$AgJO_3$	—	—	—	rhombisch	—

Zum Schlusse werden in bezug auf die Mischung zweier Salze folgende möglichen Fällen übersichtlich zusammengestellt:

1. Isomorphismus mit vollständiger Mischungsreihe. (Beispiel: $MgSO_4 + 7aq.$ u. $ZnSO_4 + 7aq.$)

2. Isomorphismus mit lückenhafter Mischungsreihe. (Beispiele: KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$; $BaCl_2 + 2aq.$ u. $SrCl_2 + 2aq.$).

3. Isodimorphismus mit sehr verschiedener Form der Endglieder. (Beispiel: $MgSO_4 + 7aq.$ u. $FeSO_4 + 7aq.$). Die Mischungsreihe ist dann meist ziemlich vollständig.

4. Isodimorphismus mit ähnlicher Form der Endglieder. (Beispiel: $BeSO_4 + 4aq.$ u. $BeSeO_4 + 4aq.$). Leicht, namentlich bei nicht optischer Unters., mit Nr. 2 zu verwechselnder Fall.

5. Isodimorphismus mit grofser Lücke der Mischungsreihe. (Beispiel: KNO_3 u. $NaNO_3$).

6. Isodimorphie mit Doppelsalzbild. (Beispiel: KNO_3 u. $AgNO_3$ mit $KAgN_2O_6$; $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ mit $CaMgC_2O_6$).

7. Zwischen den Salzen tritt keine Mischung, sondern nur eine Doppelsalzbildung ein, ein Fall, welcher, wenn das Doppelsalz zu einem der einfachen Salze in morphotropen Beziehungen steht, leicht als Isodimorphismus gedeutet wird. So wurden Barium- u. Kupferformiat als mischbar bezeichnet, bilden aber nur ein Doppelsalz.

8. Es bestehen zwischen zwei Salzen trotz Ähnlichkeit der chemischen Form u. morphotropischer Verwandtschaft weder Mischungen, noch Doppelsalze. So sind $BaCl_2 + 2aq.$ u. $CuCl_2 + 2aq.$ trotz der Möglichkeit, das beiderseitige Axenverhältnis (freilich nur unter Anwendung eines gewissen Zwanges) aufeinander zurückzuführen, weder mischbar, noch liefern sie ein Doppelsalz. (ZP. **5**. 436—66. 30/5.) Kn.

F. Becke, *Über die Ursache der Tetartoëdrie des Dolomits.* Im Topfstein von Scaleglia bei Disentis, Schweiz, nebeneinander vorkommender Dolomit u. Magnesit unterscheiden sich krystallographisch dadurch, daſs an dem Grundrhomboeder der ersteren vier Rhomboeder dritter Ordnung gemessen werden konnten, während die skelettähnlichen Krystallstöcken des Magnesits jede Andeutung einer tetartoëdrischen Entwickelung fehlt. Ähnlich wie FeO_3Fe hemiëdrisch, FeO_3Ti tetartoëdrisch ist, so gilt für alle Carbonate: $Ca(C_2O_6)Ca$ u. $Mg(C_2O_6)Mg$ hemiëdrisch, $Ca(C_2O_6)Mg$ dagegen tetartoëdrisch. (MCh. **11**. 33—34. 28/2. [16/3*.] Wien.) Nies.

Technische Chemie.

L. Manstetten, *Über Gerbstoffe in eisernen Gefäſsen.* Vf. legt an einer Reihe von Versuchsergebnissen dar, daſs die Verss. L. Vignon's (**90**. I. 982) über die Anwendung des Gerbstoffes als Antikesselsteinmittel insofern zu falschen Schlüssen geführt haben, als Vignon nur die erste Wirkung der beiden Stoffe aufeinander berücksichtigt hat. Die vom Verf. vorgenommene Unters., gelegentlich einer eisernen Gerbstoffkocher betreffenden Expertise, zeigt deutlich, daſs die gebildete Eisentanninschicht nach verhältnismäſsig kurzer Einw. schon dem Eisen Schutz gewährt, u. daſs die Schädlichkeit der Gerbstoffe für eiserne Kessel u. Gefäſse eine nicht so bedeutende ist, wie Vignon anzunehmen scheint. Vf. verwahrt sich am Schlusse ausdrücklich dagegen, mit seinen Ausführungen der Verwendung von Gerbstoffen als Antikesselsteinmittel das Wort geredet zu haben, sondern will nur gezeigt haben, daſs eine Berührung von Gerbstoff u. Eisen, wo solche in der Praxis wünschenswert ist (z. B. bei Gerbstoffextraktoren), wenn auch nicht unschädlich, doch nicht so gefährlich für Eisen ist, wie man meist anzunehmen pflegt. (ChZ. **14**. 869—70.) Hefelmann.

P. de Wilde u. **A. Reychler**, Brüssel, *Methoden zur Darstellung von Chlor und zur Gewinnung konzentrierter gasförmiger Salzsäure für diesen Zweck.* Chlor wird dargestellt, indem man gasförmige konz. HCl u. darauf Luft über folgende Gemische streichen läſst: Magnesiumsulfat mit Magnesia, Magnesiumsulfat mit Magnesiummanganit ($Mn_2Mg_2O_5$), welches durch Erhitzung von $MgSO_4 + MgCl_2 + MnCl_2$ dargestellt wird, endlich Magnesiumsulfat mit Mn_2O_4, dargestellt durch Calcinierung eines Gemisches von Magnesiumsulfat u. Manganchlorid. In allen Mischungen kann man das $MgSO_4$ durch andere schwer schmelzbare Substanzen ersetzen, die keine Einw. auf MgO, $Mn_2Mg_2O_5$ oder Mn_2O_4 ausüben. Die Rkk. erfolgen z. B. im Falle des zweiten Gemisches nach den Gleichungen:

$$3MgSO_4 + Mn_2Mg_2O_5 + 16HCl = 3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + Cl_4 + 8H_2O$$
$$3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + 8O = 3MgSO_4 + Mn_2Mg_2O_5 + Cl_{12}.$$

Das für die Operationen erforderliche HCl-Gas wird entweder dem Sulfatofen direkt entnommen oder durch Behandlung der HCl des Handels mit konz. H_2SO_4 in mit Kokes gefüllten Bleitürmen dargestellt (vgl. Reychler **90**. II. 32). (EP. 17272. 31/10. 89; JSI. **9**. 510. 31/5.) Bodländer.

E. Augé, Montpellier, *Verbesserungen in der Fabrikation von Natronalaun.* Man fügt zu einer Lsg. von Aluminiumsulfat die äquivalente Menge wasserfreien Natriumsulfats u. engt die Lsg. bis D. 1,38—1,45 ein; man läfst die Lsg. stehen, bis sie eine sirupartige Konsistenz annimmt, breitet sie dann auf geneigten Tafeln aus und läfst bei etwa 15,5° krystallisieren. Nach einigen Tagen geht eine Veränderung in den Krystallen vor u. sie scheiden noch Mutterlauge aus, mit welcher die Hauptmenge des Eisens u. der übrigen Verunreinigungen entfernt wird. Der Alaun wird dann in Zentrifugen gewaschen u. kühl aufbewahrt; er effloresziert nicht u. seine Löslichkeit ist nur $^1/_8$ von der gewöhnlich angegebenen. (EP. 16711. 22/9. 89; JSI. 9. 510. 31/5.) BODLÄNDER.

H. H. Leigh, London, *Verbesserungen in der Fabrikation wasserfreier Bariumoxyde.* Man verwandelt Bariumsulfat in $BaCl_2$, indem man es mit $CaCl_2$ entweder für sich oder zusammen mit Kohle u. Calciumcarbonat röstet u. die M. mit W. auszieht. Aus der wss. Lsg. des $BaCl_2$ wird durch Ammoncarbonat Bariumcarbonat gefällt u. dieses wird mit Kohlenstaub zu Briquetts geformt u. geglüht, wobei es in Bariumoxyd übergeht, das leicht in Bariumsuperoxyd verwandelt werden kann. (EP. 1300. 14/1.; JSI. 9. 510—11. 31/5.) BODLÄNDER.

P. Bronner, Stuttgart, *Verbesserungen in der Darstellung von Bleiweifs.* Bleisulfat wird durch Erhitzen mit geeigneten Mengen Ätznatron in das basische Salz, $2PbSO_4 + Pb(OH)_2$, verwandelt u. dieses geht bei Erhitzung mit Soda in Bleiweifs, $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$, über. Das Prod. ist sehr schön u. hat grofse Deckkraft. Natriumsulfat ist ein Nebenprodukt der Fabrikation, deren Kosten geringer sind als bei dem gewöhnlichen Prozefs. (EP. 16706. 22/10. 89; JSI. 9. 630; Pbl. 11. 570. DRP. 52562. 15/10. 89.) BODLÄNDER.

Paul Gredt, *Berechnung und Verwertung der Gichtgase des Eisenhochofenwerkes von Metz & Co. in Esch a. d. Alzette (Luxemburg).* Der allgemeine Gang der vorliegenden Unterss., welche eine Fülle technischer Details enthält, war folgender. Die aus der Gicht eines Hochofens abziehenden Gase führen 1. chemische Wärme und 2. physikalische Wärme mit sich. Erstere berechnet Vf. aus der chemischen Analyse der Gichtgase u. des Gichtgasstaubes, letztere mifst Vf. durch Wärmemesser, Thermometer oder Pyrometer. Die Hochofen in Esch gehen einesteils mit offener Gicht u. kombiniertem, zentralem u. tangentialem Gasfange, anderenteils mit verschlossener Gicht und v. HOFF'schem Gasfange. Wird mit W die physikalische Wärme, mit T die Temperatur der Gase, mit Q_I, Q_{II}, Q_{III} ... das Gewicht der einzelnen Körper bezeichnet, aus denen das Gas zus. ist, mit S_I, S_{II}, S_{III} ... die spezifische Wärme derselben bezeichnet, so ist $W = T(Q_I S_I + Q_{II} S_{II} + Q_{III} S_{III} \ldots)$ Auf diese Weise ist es möglich, die Wärmemenge von z. B. 1 kg Gas zu berechnen. Die in einem Tage entweichende Wärmemenge ist dann das Prod. aus W. und der Anzahl kg Gas, welche in einem Tage erzeugt wird. Das Gasvolum ist gleich $\pi r^2 . c . 86400 : \pi r^2$, wobei 86400 die Anzahl Sekunden ist, während welcher in einem Tage das Gebläse geht, und c die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Gase in der Sekunde fortbewegen. Die Fortbewegungsgeschwindigkeit mafs Vf. mit dem RICHARD'schen Anemometer, welches aus einem Flügelrad von Al besteht u. seine Umdrehungen durch Übersetzung einem Zählapparate mitteilt, dessen Zeiger die Schnelligkeit in m angiebt. Wegen Zers. des Schmieröles bei höherer Temperatur ist der Apparat nur bis 100° zu gebrauchen. Die Ausführung der Gasanalysen geschah mit der BUNTE'schen Bürette. W. u. Gichtstaub bestimmte Vf. für sich u. bediente sich dazu folgenden Apparates. Ein Staubrohr von 15 mm Weite, das zum Teil mit Watte ausgefüllt ist, wird durch einen Kautschukschlauch mit einem $CaCl_2$-Rohre verbunden. Unmittelbar nach dem Begichten beginnt durch die Berührung mit den aufsteigenden w. Gasen die Erwärmung der Materialien (Minette u. Koks),

sowie die Austreibung des vorhandenen hygroskopischen W. u. das Fortwehen des mitaufgegebenen Staubes. Dadurch wird die Temperatur erniedrigt, und die Fortbewegungsschnelligkeit der Gase in der Gicht ist geändert worden, was jedoch die Bestimmung der chemischen Wärme nicht beeinträchtigt. Aber zur Bestimmung der physikalischen Wärme muſs man, um eine genaue Durchschnittstemperatur der Gase zu erhalten, dieselbe von Minute zu Minute zwischen zwei Beziehungen messen, während man, um das richtige Mittel der an Staub u. W. resultierenden Prodd. zu erhalten, beständig das Gas langsam durch die Watte u. das $CaCl_2$-Rohr streichen läſst u. das aus der Saugflasche abflieſsende W. miſst, welchem das gefundene Quantum an Staub und Wasser enthaltenden Gasvolum gleich ist. (St. **10**. 591—602.)
HEFELMANN.

W. J. Keep, *Aluminium im carburierten Eisen.* Vf. bestimmte die Zug- und Druckfestigkeit, die Durchbiegung, das Schwindmaſs, die Härte u. Steifigkeit bei Proben von $^1/_8$ Zoll Querschnitt u. 12 Zoll Länge. Steifigkeit nennt Vf. die Eigenschaft, welche das Eisen oder den Stahl befähigt, einer Belastung zu widerstehen, d. h. trotz der Inanspruchnahme seine ursprüngliche Form beizubehalten. Elastizität nennt Vf. das Vermögen des Metalles, nach Entlastung die ursprüngliche Form wieder zu erlangen. Die vom Vf. unter Mitverwendung von Al beim Umschmelzen von carburiertem Eisen angestellten Verss. lehren, daſs das Al (0,25% bis Maximalgehalt) das Eisen weich, biegsam u. leicht flüssig macht, richtig angewendet, die Steifigkeit erhöht, kleineres u. gleichmäſsigeres Korn erzeugt. Al gestaltet das Eisen weicher, ob das letztere viel oder wenig C führt. Eine Probe wieder geschmolzenen Schmiedeeisens enthielt 2,45% Al, schweiſste gut, konnte in gegossenem Zustande zweimal gebogen werden. Das Korn war wie bei Stahl. Al setzt den C-Gehalt herab, wandelt C in Graphit um, wodurch die Brüchigkeit vermindert, die Festigkeit erhöht wird. Die Härte hat ab-, die Steifigkeit u. Elastizität zugenommen. (Ir.; Ö. **38**. 349—50.)
HEFELMANN.

B. Kosmann, *Fortschritte der Aluminiumfabrikation.* (Forts. v. **90**. II. 178.) Über die Al-Fabrikation in Neuhausen ist inzwischen eine von M. KILIANI verfaſste Schrift: „Die Anlagen der Aluminium-Industrieaktiengesellschaft, ihre Prodd., deren Behandlung u. Verwendung, Neuhausen (Schweiz), Schaffhausen 1890“ erschienen. Auf der Winterversammlung des Americ. Inst. of Min. Engin. sind über das Al fünf Vorträge von ALFR. HUNT, JOHN LANGLEY, CHARLES HALL, WILL. BLAKE u. OBERLIN SMITH gehalten worden, im Iron and Steel Inst. ein Vortrag von KEEP. SMITH regte die Abkürzung des langen Namens Aluminium zu „Alum“ oder „Alm“ an, entsprechend den schönen einsilbigen Namen der meisten Metalle (Gold, Blei, Zinn, Zink etc.). Das Al der Pittsburgh-Reduktion-Company enthielt durchschnittlich 98,25% Al, weniger als 0,10% Fe u. etwa 1,5% Si; das zu den Proben von HUNT, LANGLEY und HALL benutzte Al hatte die Zus. 98,52% Al, 0,42% geb. Si, 0,72% Si (graphit.), 0,05% Fe, 0,06% Cu, 0,04% Pb. D. gegossen 2,587, gewalzt 2,76 (Al von Neuhausen hatte D. gegossen 2,04, gewalzt 2,68, gezogen 2,70). In Pittsburgh arbeitet man nach HALL, welcher das Metall aus Al_2O_3, welche durch ein Schmelzbad von Fluoriden in Lsg. gehalten wird, durch Elektrolyse reduziert, während die Fluoride nicht zers. werden. Der Strom wird, wie beim Héroult-Verfahren, mittels Kohlenstäben, die am positiven Pole in das Bad tauchen, zugeführt, u. bildet ein kohlegefütterter Metalltiegel die negative Elektrode. Der O der Al_2O_3 entweicht am +Pole als CO_2, indem für 1 kg Al etwa 1 kg C verbraucht wird; das reduzierte Metall setzt sich auf dem Boden des Tiegels ab, wo es abgestochen wird; durch Umschmelzen wird es gereinigt. BLAKE empfiehlt das Al, event. unter Zusatz von 5% Ag, insbesondere für Präzisionsinstrumente. Die Legierung mit Ag ist weiſser, als Al, nicht wesentlich teurer u. spezifisch schwerer u. ist zur Graduierung sehr geeignet; widersteht besser der Einw. der Luft u. des S. In der *Zugpresse* zeigte sich nach SMITH 0,6 mm

starkes Al-Blech ebenso geeignet wie Messingblech. Aus den Unterss. von J. KEEP über die Einw. von Al auf Kohlenstoffeisen geht hervor, daſs Al im *Bessemereisen* die Durchbiegung vermindert, indem Ausschlag u. Elastizität abnehmen, die Steifheit wächst, das Korn ist dichter u. gleichmäſsiger u. das Metall ist als Baumaterial in jeder Beziehung besser geworden. Al macht alles Eisen, unabhängig vom C-Gehalte, milder. Der letzte Guſs umgeschmolzenen Stabeisens mit 2,45% Al schweiſste gut, lieſs sich, geschmiedet, fast doppelt umbiegen u. sein Korn war gleich dem des feinsten Stahles. Bei *Stahl* mit höherem C-Gehalte wird durch Al der C vermindert, das Korn wird gleichmäſsig u. fein, die Steifheit ist dieselbe geblieben u. die Härte nur wenig gewachsen, indem ein Teil des Graphits ausgeschieden, der gebundene C aber von 1,19 auf 1,35% gewachsen ist. In dem brüchigen *weiſsen Eisen* wird der Gesamt-C durch Al vermindert u. ein Teil des verbleibenden C in Graphit umgewandelt; durch letzteren wird die Brüchigkeit gemindert u. die Festigkeit vermehrt; seine Härte ist verringert, Steifheit u. Elastizität sind gewachsen. Im *grauen Guſseisen* vermindert Al den Gesamt-C durch Graphitausscheidung u. Herabziehen des gebundenen C; letzteres läſst das Eisen milder werden, während Graphit die Festigkeit u. Elastizität vermehrte, Ausschlag u. Biegung verminderte; die Steifheit bleibt unverändert. Als Baumaterial ist das Metall daher verbessert. RILEY hebt hervor, daſs Al eine völlige Legierung von Cu u. Stahl, sowie von Ni u. Stahl bewirke, bei groſsen Stahlmassen dagegen der Gebrauch des Al zu teuer werde. COWLES empfiehlt seine Al-Bronzen besonders für Schiffsschrauben. Die Al-Bronzen werden entweder durch Zusammenschmelzen von Cu u. Al, event. unter Zuschlag von Siliciumkupfer, oder direkt im Héroultofen gewonnen. Das bemerkenswerte des letzteren Verfahrens ist die nach unten u. oben scharf abgegrenzte, mit einem anderen Stoffe gemischte, wasserklare Fl. aus geschmolzener Al_2O_3 zwischen beiden Elektroden. Sobald das im zerkleinerten Zustande eingebrachte Cu durch Einw. des elektrischen Stromes geschmolzen ist, bringt man Al_2O_3 in das Bassin, welche schm. u. dadurch leitend wird. Durch Heben des Kohlenbündels am +Pol geht der Strom durch die Al_2O_3 u. zers. dieselbe. Al geht an das Cu, die Bronze erzeugend, während CO_2 entweicht. Der Héroult-Prozeſs ist im Gegensatze zu dem Cowles-Prozeſs ein elektrolytischer, so lange zwischen den Elektroden flüssige Al_2O_3 vorhanden ist; der Strom muſs die letztere passieren, kann jedoch durch diesen Leiter zweiter Klasse nicht hindurchgehen, ohne denselben zu elektrolysieren. Die Ausbeute ist im Héroult-Ofen gröſser, als aus der alleinigen Wirk. der Elektrolyse erklärbar ist, weil die Wirk. des Stromes auf die negative Hälfte des Elektrolytes bezogen werden muſs u. weil in der Blauglutttemperatur des Ofens die Al_2O_3 in O-ärmere Verbb. des Al übergeht, so daſs die in der Ampère-Stunde abgeschiedenen Mengen Metall mehr den Formeln Al_3O_2, Al_4O_3 oder AlO als Al_2O_3 entsprechen. Die Al-Bronze übertrifft durch die Vereinigung hoher Festigkeit mit ausgezeichneter Dehnung jedes andere Metall. Durch warmes Schmieden, Walzen oder Pressen wird ihre Elastizitätsgrenze auf die gleiche Höhe wie beim Stahl gebracht, Al-Bronze ist aber bei gleicher Festigkeit weit bruchsicherer, als Stahl. Als Ersatz der P-Bronzen ist die Al-Bronze namentlich in Sulfitcellulosefabriken sehr vorteilhaft, ferner für Schiffsschrauben, Feuerbüchsen der Lokomotiven, Gewehrläufe etc. Auch Al-Messing mit 3% Al u. 33% Zn liefert schöne Röhren. Vf. beschreibt schlieſslich noch die Verbesserung der metallurgischen Darst. des Al durch die Firma LUDW. GRABAU (DRP. 51 898), wonach dieselbe ihre Arbeitsteilung in einem elektrolytischen Prozesse behufs Gewinnung von Na u. in dem bekannten reduzierenden Verfahren der Abscheidung von Al vollzieht. Die wesentlichste Neuerung ist die Anwendung einer doppelwandigen Polzelle, welche zwischen ihrer äuſseren und inneren Wandung eine schlecht leitende Schicht, z. B. Luft, enthält. Neben Na, bez. K, wird Cl gewonnen. GRABAU strebt die Darst. von Si- u. Fe-freiem, künstlichem Kryolith an; es ist ihm gelungen, 99,9%iges Al herzustellen, das, weiſser wie Ag, von

feinstem krystallin. Bruche ist u. nach längerer Zeit keine Spur von Oxydation aufweist. (St. **10**. 695—99.) HEFELMANN.

M. Märcker, *Über den Wert der Fluorwasserstoffsäure und der Fluorverbindungen als Antiseptica in der Praxis.* Die günstige Einw. der Flufssäure auf den Verlauf der Verzuckerung u. Gärung stärkehaltiger Stoffe, welche EFFRONT beobachtet hat (**90**. II. 183 u. 499) veranlafste denselben, diese Wirk. technisch für Brennereien nutzbar zu machen. In Ggw. des Vf's. wurden in drei Brennereien gröfsere Verss. mit dem EFFRONT'schen Verfahren angestellt. In der Brennerei zu Trotha dient Mais als Rohmaterial; es wurden Gärverss. ohne Anwendung von HFl und solche unter Zufügung von 10 g auf 1 hl unter sonst gleichen Bedingungen angestellt. Die Resultate der miteinander vergleichbaren Verss. waren im Durchschnitte von acht Tagen:

		Mit Flufssäure	ohne Flufssäure	mehr mit Flufss.
Vergärung	Grad	—0,36	—0,33	—0,03
Säure	ccm Normalnatron	0,57	0,81	—0,24
Alkohol	%	9,77	9,57	+0,20
Abs. A. v. Bottich	Liter	404,1	396,4	+7,7
A. d. süfs. Maische	Sacch.-Grad	0,537	0,527	+0,010
A. pro kg Mais	Liter-%	35,33	34,54	+0,79

In der Brennerei zu Siegersleben, in welcher sehr gute Kartoffeln unter günstigen Verhältnissen zur Anwendung kommen, bewirkte der Zusatz der Flufssäure keine deutliche Erhöhung der Ausbeuten. Von wesentlich gröfserem Nutzen erwies sich der Prozefs in der schlechte Kartoffeln verarbeitenden Brennerei Hadmersleben, in der sich das Ergebnis zeigte:

		Mit Flufssäure	ohne Flufss.	mehr durch Flufss.
Vergärung	Grad	2,2	—2,4	+0,2
Säure	ccm Normalnatron	0,92	2,13	—1,21
Alkoholausbeute	%	9,73	8,85	+0,88

Auch bei Verss. in kleinem Mafsstabe wurde der günstige Einfluſs der Flufssäure konstatiert. Der erhaltene A. enthält weniger Nebenprodd. der Gärung als sonst, sein Geruch ist reiner u. angenehmer, doch fehlen noch Bestimmungen des Fuselgehaltes, die einen scharfen Ausdruck dieses Verhältnisses geben. (ZSp. **13**. 217—19.) BODLÄNDER.

L. Lindet, *Furfurol in den käuflichen Alkoholen.* Von dem Furfurol weifs man noch nicht, ob es eine zufällige Verunreinigung des A. bildet oder ob es ein notwendiges Prod. der alkoh. Gärung ist. Prüft man mittels Anilinacetates verschiedene Alkohole des Handels, so findet man, dafs einige vollkommen frei davon sind. Jedesmal, wo das alkoh. Prod. über freiem Feuer destilliert worden ist oder wo das Material behufs Verzuckerung mit Säuren in Berührung gekommen ist, findet man in dem alkoh. Prod. Furfurol, anderenfalls fehlt dasselbe darin. Im ersteren Falle entsteht das Furfurol durch das Rösten vegetabilischer Reste, welche, in den Fll. suspendiert, sich auf dem Boden der Destillationsgefäfse absetzen, im zweiten Falle durch die Einw. der Mineralsäuren auf die Hüllen der Körner während der Verzuckerung. Man findet endlich auch schwache Mengen von Furfurol aus Materialien, welche mit Malz verzuckert wurden. Die Fll. sind in diesem Falle vor der alkoh. Gärung der Milchsäuregärung unterworfen gewesen, u. die Milchsäure hat dann auf die Hüllen der Körner mit weniger Energie, aber in derselben Weise gewirkt wie die Mineralsäuren. Der A. aus Melasse enthält Furfurol, was sich daraus erklärt, dafs man die Melasse nicht direkt mit Hefe in Gärung bringt, sondern mittels eines

in voller Gärung befindlichen Mostes aus Körnern, welcher durch Einw. von Mineralsäuren erhalten wurde. Man kann also schliefsen, dafs nicht alle käuflichen Alkohole mit Furfurol verunreinigt sind u. dafs dieses eine zufällige, keine wesentliche u. notwendige Beimischung darstellt. (Cr. **111**. 236—38. [28/7*.].) SACHSSE.

A. Fernbach, *Neuer Apparat zur Darstellung reiner Hefe.* Der Apparat besteht aus einem kupfernen cylindrischen Gefäfse, auf welches sich luftdicht ein trichterartig geformter Deckel aufsetzen läfst. In demselben befinden sich Glasplatten eingesetzt, durch welche man die Vorgänge im Inneren des Apparates beobachten kann. Das Innere des Kupfercylinders kommuniziert durch eine Tubulatur u. drei Rohre mit der Aufsenwelt. Von diesen Röhren setzt sich die eine dicht am Boden des Gefäfses als Schlange fort, welche mit kleinen Löchern versehen ist. Die zweite Röhre geht im Inneren bis etwa 1 cm über dem Boden fort u. die letzte endigt in einer kleinen Höhlung, welche sich im Boden des Gefäfses befindet. Nachdem der Apparat mit dem klaren Moste gefüllt ist, wird er durch Erhitzen u. durch Einleiten von Wasserdampf mittels der zweiten und dritten Röhre sterilisiert u. schnell durch die Tubulatur mit reiner Hefe infiziert. Die Tubulatur setzt man dann mit einer Luftpumpe in Verb. u. saugt Luft hindurch, welche durch die Löcher des Schlangenrohres am Boden eintritt u. vorher durch Baumwolle filtriert wird. So ist es möglich, die Hefe in einer konstant mit Sauerstoff gesättigten tiefen Flüssigkeitsschicht leben u. sich vermehren zu lassen. (BPar. [3.] **4**. 113—16.) SACHSSE.

E. J. Maumené, *Bestimmung der für Schaumweine nötigen Zuckermenge.* Da man genau weifs, wieviel Zucker nötig ist, um ein bestimmtes Gewicht CO_2 zu entwickeln, so genügt es, die von dem fraglichen Weine absorbierte CO_2-Menge zu bestimmen, um zu wissen, wie hoch der Druck durch die CO_2 steigen kann. Die Menge der absorbierten CO_2 bestimmt Vf. durch Wägung. Eine versilberte Kupferflasche wird mit einem Liter Wein gefüllt u. dann mit einem durchbohrten Metallstopfen verschlossen, dessen Durchbohrung mit einem Kupferrohre in Verb. steht, welches nach einem mit flüssiger reiner CO_2 gefüllten Behälter hinleitet. Gleichzeitig trägt dieses Rohr ein Manometer. Die CO_2, deren Entwickelung man nach Willkür regulieren kann, tritt mit der Oberfläche des Weines in Berührung u. l. sich auf. Die Lsg. wird durch Umschütteln des Weines unterstützt, was man mittels der Hand oder mittels eines Schüttelapparates ausführt. Der Geschäftsmann verlangt, um ein Beispiel anzuführen, 6 Atm. Man läfst den Druck des Gases während des Schüttelns bis auf etwa 6,1 Atm. steigen, wägt alsdann die Flasche, ohne zu öffnen, und berechnet aus dem Mehrgewichte an CO_2, wieviel pro Liter des Weines Zucker notwendig ist, um nach der Gärung desselben den gewünschten Druck herbeizuführen. (BPar. [3.] **4**. 119—22.) SACHSSE.

J. Effront, *Wirkung der Mineralsäuren auf die Saccharifikation durch Malz und auf die Gärung der stärkehaltigen Stoffe.* (Forts. **90**. II. 183). Malzaufguſs wurde unter Zusatz von Flufssäure, Fluorkalium u. Fluorammonium längere Zeit auf 30°, resp. 60° erwärmt, u. in je 24 stünd. Zwischenräumen wurde die diastatische Wirk. des Aufgusses auf Stärkekleister geprüft. Es zeigte sich dabei, dafs die Ggw. von Flufssäure in gröfserer Menge die Wirkung der Diastase hemmt, die Fluoride sind auch im Überschusse nicht schädlich, befördern aber die Wirk. der Diastase nicht direkt, sondern dadurch, dafs sie die bei den höheren Temperaturen besonders schädlichen Säurefermente unterdrücken. Die *vergärende Wirkung der Hefe* befördern die Fluoride nicht, wenn die Hefe im Überschusse ist; wird sie in nicht genügender Menge zugesetzt, so kann durch Zusatz der Fluoride eine ebenso grofse Ausbeute erzielt werden, als wenn genug Hefe angewendet wurde. In destilliertem W. hemmt Flufssäure die Vergärung, Fluoride thun das nicht, in gewöhnlichem W., wo die Flufssäure gebunden wird, hat sie einen ebenso nützlichen Einfluſs als die Fluoride.

Sind Nährstoffe für die Hefe in genügender Menge vorhanden, so entstehen in Ggw. von Fluoriden 23,4—39.72% mehr A., als in deren Abwesenheit (vergl. MÄRKER S. 498.) (Msc. [4.] **4**. 790—99. Brüssel.) BODLÄNDER.

E. Schilling, *Reinigungsmassen für Leuchtgas.* Vf. hat festzustellen versucht: 1. welchen chemischen Wert eine Reinigungsmasse hat, u. 2. in welcher Weise die Verhältnisse des Betriebes die Wirkung der Massen beeinflussen. Zur Bestimmung des chemischen Wirkungswertes der M. beschickte Vf. ein beiderseitig durch Glashähne verschliefsbares Absorptionsrohr mit 2 g der fein gepulverten M. und leitete völlig H- u. O-freien H_2S durch das Rohr, bis kein H_2S mehr absorbiert wurde. An das H_2S-Absorptionsrohr reiht sich ein zweites, ebensolcher Form, das zur Aufnahme des bei der Rk. gebildeten W. dient u. mit P_2O_5 beschickt ist. $Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = S + 2FeS + 6H_2O$. Nach 3stünd. Durchleiten eines starken, völlig reinen H_2S-Stromes ist das Maximalaufnahmsvermögen der M. nahezu erreicht, ohne dafs länger fortgesetztes Durchleiten zu einem völlig konstanten Endresultate führte. Der Vf. schlägt daher vor, als Maximalaufnahmsvermögen die in 3 Stdn. von 2 g M. absorbierte Menge H_2S zu betrachten. Es stellte sich als interessantes Ergebnis heraus, dafs in keinem Falle, selbst bei reinem Eisenoxydhydrat das Maximalaufnahmsvermögen der theoretischen Schwefelabscheidung gleichkommt, und dafs, entgegen den früheren Anschauungen, bei den Massen zwischen Eisengehalt u. Schwefelabscheidung absolut keine bestimmte Relation zu finden ist.

Vf. unters. weiterhin näher die Druckverhältnisse bei öfterem Gebrauche der Massen u. fand, dafs mit zunehmendem S-Gehalte eine ganz bedeutende Drucksteigerung Hand in Hand geht. Die Steigerung des Druckes wächst nahezu proportional dem Gasdurchgange, u. zwar ist die absolute Zunahme eine um so höhere, je mehr die M. zusammengepreſst, resp. belastet ist. Mit steigendem Drucke verringert sich die Aufnahmsfähigkeit der Massen. Als bestes Mittel, der Drucksteigerung entgegenzuwirken, bezeichnet Vf. die Auflockerung der Massen, jedoch scheint die Druckabnahme nicht proportional der Menge des Zusatzmateriales zu verlaufen. (Gas. **33**. 322—26. München. [28/4.* Lindau].) HEFELMANN.

W. Leybold, *Cyan in der Gasfabrikation.* Der Stickstoffgehalt der gebräuchlichen Gaskohlen beträgt 1—1½%. Die Menge des flüchtigen N beträgt nach den Unterss. E. SCHILLING's nur 20—43%, in Form von Cyan oder Ferrocyan werden nach den Ermittelungen von FOSTER, bezw. KNUBLAUCH 1,56%, bezw. 1,5—2% vom Gesamt-N der Kohlen in den Reinigungsmassen vorgefunden. Wenn schon der Cyan-N nur einen äufsert geringen Bruchteil des Gesamt-N darstellt, so repräsentiert er doch einen bedeutenden Wert, da 1 kg N im Blutlaugensalze etwa 6 Mk., im NH_4-Salze dagegen nur 90 Pf. kostet. Das Cyan entsteht bei der Gasfabrikation durch Umwandlung des NH_3-Stickstoffes in Cyanstickstoff beim Überleiten von NH_3 u. H über glühenden Koks. Mit dem Rohgase geht das gebildete Cyan, u. zwar, da NH_3 in bedeutendem Überschusse vorhanden ist, als Cyanammonium in die Vorlagen und Apparate. Da dasselbe sehr flüchtig ist, so bleibt nur ein geringer Teil in dem kondensierten W. zurück in Verb. mit S (als Schwefelcyanammonium), während der gröfste Teil vom Gase mit fortgerissen wird in die Kühlung. Auch hier setzt sich etwas Cyanammonium mit dem Gaswasser ab, welches sich aber zumeist in Rhodanammonium umwandelt. Das Gas gelangt durch den Exhaustor und Pelouze zu den Scrubbern, noch mit dem gröfsten Teile des Cyangehaltes. Auch in den bestkonstruierten Scrubbern wird merkwürdig wenig Cyan weggenommen, da das Cyanammonium durch die CO_2 des Gases in HCN u. Ammoniumcarbonat zers. wird. Im Scrubber bleibt nur eine sehr geringe Menge als Rhodanammonium u. Ferrocyanammonium zurück. Aus dem Scrubber gelangt HCN in die Reinigung, wo sich neben Spuren Rhodan Berlinerblau bildet. Die Verss. des Vfs. lehren, dafs für die Erhöhung des Berlinerblaugehaltes, u. damit des Wertes alter Massen, die günstigste Rk. die neutrale ist.

NH_3 vermindert den Wert durch die Bildung von Schwefelcyan. In derselben Weise wirkt die Ggw. von fixem Alkali. Je mehr Kästen mit Reinigungsmasse man aufstellt, um so besser ist die Gewinnung des Cyans aus dem Gase. Um eine an Blau sehr hochprozentige M. zu erzielen, ist es vorteilhaft, einen Kasten sehr lange als ersten, in welchen also das Rohgas eintritt, zu belassen u. die übrige Reinigung wie gewöhnlich zu gebrauchen. — Vf. schlägt vor, das KNUBLAUCH patentierte Verfahren, Cyanverlusten vorzubeugen, anzuwenden u. dessen Apparat nach der Scrubberung, also vor der Eisenreinigung aufzustellen. KNUBLAUCH setzt dem Alkalibade eine bestimmte Menge Eisenhydrat zu, das sich unter der Einw. des Cyans als Ferrocyannatrium auflöst. — Zur Bestimmung des Cyans benutzte Vf. die Eigenschaft desselben, mit alk. Eisenverbb. Ferrocyan zu bilden. Es geschah dies mittels Durchleiten eines gemessenen Quantums Gas durch eine Mischung von $FeSO_4$ u. NaOH-Lsg. Es bildet sich rasch Ferrocyannatrium neben FeS. Durch $^1/_4$ stünd. Kochen wird der ganze Cyangehalt sicher in Ferrocyan umgewandelt, filtriert u. das Filtrat auf 500 ccm gebracht. Ein Teil wird angesäuert u. mit Fe_2Cl_6 Berlinerblau gefällt. Letzteres wird abfiltriert, mit NaOH zers., das Filtrat nach MOLDENHAUER u. dem Vf. mit H_2SO_4 abgeraucht, schliefslich mit Zn reduziert u. mit Chamäleon titriert. Die Absorption ist in zwei WOULFF'schen Flaschen eine vollständige. (Gas. **33**. 336—41. Frankfurt a. M. [Lindau. 28/4.*].) HEFELMANN.

G. Rose, A. Baird u. **M. B. Baird**, Glasgow, *Verbesserungen in der Methode und den Apparaten zur Darstellung von Wassergas.* Eine geschlossene gufseiserne Retorte wird mit Kokes oder ähnlichem Materiale, dem auch Eisenfeilspäne oder Nägel beigemischt sein können, gefüllt u. durch eine oder mehrere Flammen von flüssigem Brennstoff erhitzt. In die Retorte wird ein Strom Wasserdampf, welcher mit Kohlenwasserstoffen oder anderen Ölen beladen ist, geleitet und das entstehende Gas wird gekühlt u. gereinigt. Der Dampf wird in einem im Innern oder im Rauchfange der Retorte befindlichen Kessel erzeugt. (EP. 7812. 10/5. 89; JSI. **9**. 486. 31/5.) BODL.

G. W. Hart, London, *Methode und Apparate zur Darstellung von Wasserstoff und Kohlenoxydgas.* CO wird durch Reduktion von CO_2 über erhitzten Kohlen bereitet; die CO_2 wird durch Glühen von Calciumcarbonat oder durch Einw. von Säuren auf dasselbe gewonnen. H_2 wird durch Leiten von Wasserdampf über glühende Eisenfeilspäne dargestellt; das dabei entstehende Eisenoxyd setzt sich mit CO in CO_2 u. Eisen um u. die CO_2 wird in Berührung mit erhitzten Kohlen wieder zu CO reduziert. (EP. 7741. 9/5. 89; JSI. **9**. 486.) BODLÄNDER.

Rudnitzky, *Über die Fabrikation und Verwendung der Naphtalichte.* Die Naphtalichte haben sich auf der letzten Beleuchtungsausstellung in St. Petersburg als für's erste noch durchaus unbrauchbar erwiesen. Die Darst. derselben gründet sich auf die Beobachtung, dafs Erdöl durch einen geringen Zusatz von Fettseife zu einer gallertartigen M. erstarrt. Die neuerdings unters. Proben bestanden aus einem Gemenge von Ammoniakseife, Stearinsäure u. Erdöl. Die M. wird in der Fabrik von K. L. MILLER in St. Petersburg auf zwei verschiedene Arten dargestellt. Entweder wird ein bestimmtes Gemenge von Erdöl, Fettsäure, wss. NH_3 u. gewissen NH_4-Salzen gekocht u. stark gerührt, oder man leitet eine bestimmte Menge NH_3-Gas in eine Lsg. von Fettsäure in Erdöl, setzt alsdann ein bestimmtes Gew. W. hinzu, worauf das Gemenge gekocht u. gerührt wird. Um die Verflüchtigung des Erdöles zu hemmen, wandte man nur hochsiedende Fraktionen an u. überzog die Kerzen mit Bernstein- oder Kopallack; der unangenehme Geruch konnte weder durch Einw. von Hypochloriten, noch mittels Durchblasen von h. Luft verbessert werden. Um endlich der Oberfläche ein schöneres Aussehen zu geben, hat man aufser dem erwähnten Firnissen erfolgreich Zusätze von geringen Mengen Wachs oder Harz vers. Nach den Unterss. von A. THILLOT hatten die Naphtalichte schon nach 1 Monat 18—20% Erdöl verloren, u. bei weiterem Liegen verloren sie, je nach dem Durchmesser, noch

bis zu 10%. Die Leuchtkraft eines Lichtes (4 auf 1 Pfd.) wurde gleich 1,05 Normal-walrathkerzen gefunden, bei einem Verbrauch von 10,5 g Brennmaterial pro Kerzenstunde. Nach dem Vf. waren die ausgestellten Lichte zusammengesetzt aus: 65% Stearinsäure, 30% Erdöl, 5% W. u. ca. 0,8% NH_3. In den Verbrennungsprodukten konnten CN-Verbb., entgegen der Vermutung, nicht nachgewiesen werden. Die Lichte brennen übrigens mit stark schwankender, rufsender Flamme unter Abscheidung von viel Kohle am Docht. (D. **276**. 563—65.) HEFELMANN.

A. Gawalowski, *Eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Wachsarten, Harzen und harten Fetten durch Titrieren.* Man fertigt aus dem betr. Wachs, bezw. Fettkörper ein etwa 1—1,5 cm langes u. 0,5 cm dickes, cylindrischer Stäbchen, was man am besten durch Ausgiefsen in eine kleine Gufsform erreicht. Jetzt wird das Gew. des Körpers genau bestimmt u. derselbe darauf in ein bei 15° geaichten Kolben mit möglichst engem Halse, welcher bis zu der darin angebrachten Marke ein genau ermitteltes Gew. W. faßt, eingefüllt. Das Stäbchen bringt man auf den Boden des Kolbens in eine horizontale Lage, damit es sich beim Anfüllen desselben mit W. quer vor die Halsverengung legt u. somit nicht bis zu u. über die Marke emporsteigen kann. Nun läfst man aus einer genau eingeteilten Bürette W. von 15° in das Kölbchen fliefsen, bis die im engen Halse angebrachte Marke erreicht ist. Man liest das verbrauchte Vol. ab. Ist D. = S, W. das Vol. des W. bis zur Marke, w das verbrauchte Vol. W. u. A das absolute Gew. des Körpers, so ist: $S = \frac{A}{W-w}$. — Die Bestimmung soll exakt und wegen ihrer leichten Ausführung jeder anderen vorzuziehen sein. Die Beobachtungstemperatur von 15° muß genau inne gehalten werden. Die vielfach übliche Bestimmung mittels Schwimmprobe in verd. A. ist weniger genau u. für Harze, die sich teilweise darin lösen, nicht anwendbar. (Öl- u. Fettind.; PZtg. **35**. 427.) HEFELMANN.

A. Chenevier, *Harzöle von Landes. Mittel zur Unterscheidung der Öle erster und zweiter Destillation. Ohne Veränderungen unter dem Einflusse der Luft.* Die Harzöle bestehen, wie bekannt, gröfstenteils aus KW-stoffen. der Terpenreihe u. aus Oxydationsprodukten: Säuren, Aldehyden, Acetonen etc. Letztere Körper sind durch Verunreinigungen anzusprechen, indessen sind die technischen Prodd. davon nicht frei. Vf. hat zunächst die in Landes (Departem. SW.-Frankreichs) fabrizierten Schmieröle auf den Säuregehalt untersucht, u. zwar einmal gewichtsanalytisch, ein anderes Mal titrimetrisch. Unter „Harz" ist im Nachstehenden der Kürze wegen die Summe der Säuren zu verstehen. 1. *Gewichtsanalytisch.* 500 g werden in einer Abdampfschale auf 100—105° erhitzt u. mit 200 ccm Natronlauge von 6° Bé. mischt u. nach unter beständigem Rühren behandelt. Nachdem alle Natronlauge zugesetzt ist, erhitzt man noch 5 Minuten lang zum Sieden, bringt die Fl. in einen Scheidetrichter, indem man die M. auf 40—50° abkühlen läfst. Es bilden sich 2 Schichten, die Harzseifelsg. u. das auf dieser schwimmende Öl. Erstere läfst man ab, erhitzt auf's neue zum Sieden u. macht das Harz durch wenig überschüssige HCl frei. Nach dem Auswaschen wird dasselbe in tarierter Schale bei 110° getrocknet u. gewogen. Es stellt eine teigige M. von gelbbrauner Farbe dar, die, abgesehen von der Konsistenz, dem Kolophonium gleicht; es ist ll. in 72%ig. A.; während jedoch Kolophonium 3—4% eines weifsen, undurchsichtigen, harten Körpers zurückläfst, bleibt in dem Harz bis zu 20% einer flüssigen, schwärzlichen Substanz zurück. Die in A. l. Teile beider gleichen sich ungemein u. liefern die Rkk. starker organischer Säuren wie Essigsäure, geben mit alkoh. Kupferacetatlsg. einen grünen Nd. u. mit NaOH l. Salze. Für das Harz fand Vf. D. 1,020—1,040, für Kolophonium D. 1,070—1,08.

2. *Titrimetrisch.* (Nach BURSTYN.) 50 g Öl werden in 100 ccm 90- oder 95%ig. A. gel. u. mit Normalnatronlauge u. Rosolsäure oder Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Dunkle Öle sind so lange mit A. zu behandeln, bis dieser nichts mehr löst

man titriert das Harz in der alkoh. Lsg. für sich. — Rektifizierte Öle haben selten mehr als 4% Harz, Öle der ersten Dest. 1—10%, über Kalk destillierte selten einen Harzgehalt von 10%.

Um den Einfluſs der Luft auf den Säuregehalt der Harzöle zu studieren, setzte Vf. Harzöle während 3 Monaten in offenen Gefäſsen der Luft aus oder leitete 32 Tage einen Luftstrom durch dieselben. Es ergab sich, daſs unter den beim Schmieren üblichen Bedingungen die Harzöle nicht sauer werden, u. daſs diese Unveränderlichkeit des Säuregehaltes den Wert dieser Eigenschaft erhöht u. erlaubt, praktische Vergleichsverss. in langen Zeitabschnitten anzustellen, was durch die bisher übliche Prüfung, Bestimmung von D., nicht möglich war. Demnächst will Vf. den Vorgang der Oxydation näher besprechen. (Msc. [4.] **4**. 685—89.) HEFELMANN.

A. P. Laurie, *Über den Widerstand von Ölen und Harzen gegen das Eindringen von Feuchtigkeit.* ABNEY u. RUSSELL zeigten, daſs manche Wasserfarben, die unter gewöhnlichen Verhältnissen durch das Licht zerstört werden, in trockener Luft lichtbeständig sind. Vf. untersuchte, ob irgend welche trocknende Öle oder Harzlösungen im Stande wären, den Zutritt von Feuchtigkeit zu den Farben abzuhalten u. wählte zur Prüfung des Verhaltens der verschiedenen Firnisse u. Harzlösungen Mischungen derselben mit oder Überzüge auf entwässertem Kupfersulfat. Veränderte dasselbe seine weiſse Farbe in Grün, so war W. zugetreten. Anstriche die mit Mischungen von entwässertem $CuSO_4$ u. Leinöl oder Leinölfirnissen angefertigt waren, wurden nach kurzer Zeit in feuchter Luft gleichmäſsig grün, solche, in denen Terpentinölfirnisse angewandt waren, zeigten Stellen, die weiſs geblieben waren, neben solchen von grüner Färbung. Das Terpentinöl hatte die Feuchtigkeit abgehalten, aber Sprünge bekommen, zwischen denen W. eindringt. Nur der aus einer Lsg. von Bernstein in Terpentinöl bereitete Firnis hatte das $CuSO_4$ vollkommen vor Feuchtigkeit geschützt. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Verss., in denen der mit Leinöl u. wasserfreiem $CuSO_4$ bereitete Anstrich, nachdem er im trockenen Raume erhärtet war, mit einem Überzuge von Leinöl- oder Terpentinölfirnis versehen wurde. Auch hierbei zeigte sich, daſs alle Leinöl enthaltenden Firnisse für W. durchlässig sind und daſs die Firnisse mit flüchtigen Ölen Neigung zu Sprüngen haben, zwischen denen W. eindringt. Hält man aber einen Leinölanstrich noch nach dem Erhärten längere Zeit trocken, so nimmt seine Fähigkeit das W. abzuhalten bedeutend zu. (JSI. **9**. 583—84. London. Section. [2/6.].) BODLÄNDER.

Wilhelm Kalmann, *Beitrag zur Wasserpräparation nach Bérenger u. Stingl.* Das nach diesem Verfahren behandelte W. ist, da alle härtebildenden Salze daraus entfernt werden, für jede technische Verwendung geeignet, während die anderen Verfahren lediglich die Verbesserung des Kesselspeisewassers im Auge haben. Zum Verständnis des chemischen Prinzips der Methode teilt Verf. die im Wasser enthaltenen Ca- u. Mg-Verbb. in drei Gruppen ein. 1. Gruppe: umfaſst alle Ca-Salze mit Ausnahme des Calciumdicarbonats. Die Salze müssen mit Na_2CO_3 ausgefällt werden; man benötigt für 1 CaO stets 1 Na_2CO_3. 2. Gruppe: umfaſst die Dicarbonate von Ca u. Mg. Zur Fällung dienen $Ca(OH)_2$ oder NaOH. Für 1 CaO benötigt man 1 $Ca(OH)_2$ oder 2 NaOH, für 1 MgO aber 2 $Ca(OH)_2$ oder 4NaOH, da Mg in Form des swl. $Mg(OH)_2$ gefällt werden muſs. Die Fällung des Mg in Form des Hydroxyds ist die wichtigste Neuerung des Verfahrens. 3. Gruppe: umfaſst alle Mg-Salze mit Ausnahme des Carbonats. Die Fällung geschieht durch NaOH.

Um die zur Wasserpräparation nötigen Reagenzienmengen zu berechnen, ist die Kenntnis folgender Daten ausreichend. 1. Gehalt an gebundener CO_2, welcher durch Titration unter Anwendung von Methylorange als Indikator bestimmt wird. 2. Der Gesamtkalkgehalt, der entweder gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt wird. 3. Die Gesamthärte. Vf. giebt noch eine detaillierte Berechnungsweise für die nötigen Reagenzienmengen an, die sich ohne weiteres aus dem oben, bei den einzelnen Gruppen

Mitgeteilten ergiebt, und schliefst mit einer Beschreibung der maſsanalytischen Be des CaO, welche längst in die analytischen Lehrbücher übergegangen ist, was d Vf. unbekannt geblieben ist. (MGWi. [2.] **4**. Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

A. Müller-Jacobs, *Über Ätzungen auf Glas mittels photomechanischer Proz* Behufs Ätzung von Glas für dekorative Zwecke bedient sich Vf. der von ihm frü beschriebenen Resinatfarben, d. h. Molekularverbb. basischer Anilinfarbstoffe Metallresinaten (**89**. II. 427), welche unter der Einw. des Lichtes für das Auge k wahrnehmbare Veränderungen erleiden, d. h. Zers. in ihre Komponenten. Um Adhäsion der empfindlichen Schicht an die Glasoberfläche zu erhöhen, setzt Vf. benzolischen Resinatfarbstofflsg. etwas klare Lsg. von Kautschuk in CS_2 zu. Darst. der letzteren schüttelt man 50 g fein geschnittenen Kautschuk längere hindurch mit 4000 g CS_2, bis eine vollkommene Verteilung stattgefunden hat. H auf erhitzt man die dicke Fl. auf sd. Wasserbad, bis sich ungefähr die Hälfte CS_2 verflüchtigt hat, u. fügt hierauf so viel reines Bzl. hinzu, daſs die gesamte 3333 g wiegt. Sie enthält 1,5% Kautschuk.

Zur Darst. des lichtempfindlichen Überzuges löst man: 20 g Magnesiumresi violett (7,5% Farbstoff), 8 g Magnesiumresinatgrün (7,5%), 8 g Magnesiumres chrysoidin (7,5%), 4 g Magnesiumresinatfuchsin (7,5% Farbstoff) in 130 ccm re Bzl. u. 70 ccm Chlf. u. giebt 120 ccm 1,5%ige Kautschuklsg. hinzu. Die Fl. nach 8 Tage langem Stehen durch Watte filtriert u. angewandt; sie muſs im Du verwahrt werden. Gut gereinigte Glas- oder Metallplatten werden mit dieser Sc überzogen u. nach sechsstünd. Stehen unter einem Negativ dem direkten So lichte ausgesetzt, je nach der Intensität des Lichtes u. der Dichtigkeit des Neg 15 Min. bis 3 Stdn. Rote Resinatfarben erhöhen die Lichtempfindlichkeit, bla grüne erniedrigen sie. Für Tiefätzungen (bei Überfangglas) wird der Überzug be tend dünner gemacht u. hierauf länger belichtet. Nach der Belichtung läſst ma Platten im Dunkeln abkühlen, worauf man sie entwickelt. Die Entwicklung e im Halbdunkel oder am Licht, bis sämtliche Details erscheinen, worauf man die P in einer Schale mit PAe. abwäscht u. gleichmäſsig antrocknen läſst. Dieselbe nun mit Asphalt geändert u. vorsichtig geätzt. Für Mattätzung wird gewöhn HF mit 10% W. verd.; Tiefätzungen werden mit verdünnteren Säuren ausge Exponiert man beim Bzl.-Entwicklungsverfahren unter einem Negativ, so erhält nach der Ätzung Bilder, deren Lichtpartien allein geätzt sind, während die Sch durchsichtig bleiben; anderenfalls erhält man Diapositive von höchster Klarheit. S können mit Glasfarben bemalt u. eingebrannt werden. — Vf. bemerkt, daſs die D von Heliogravüren nach A. J. BOULT nur die Wiedergabe seiner Patente repr tiert. (ZAng. 450—53. [Mai.] New-York.) HEFELMAN.

Notizen.

W. C. Roberts-Austen, *Carburierung des Eisens durch den Diamant.* **38**. 317.)

J. R. Bos, *Beiträge zur Kenntnis landwirtschaftlich-schädlicher Tiere.* (L **37**. 81—87.)

R. Müller, *Bericht über Kartoffelanbauversuche.* (Sächs. landwirtschaft. Z **38**. 157—61; BIED. **19**. 475—77.)

O. Kellner, *Untersuchungen über die Verluste an Stickstoff bei der Berei des Sauerfutters.* (ChZ. **14**. 905).

P. Bäſsler, *Über Erträge und Zusammensetzung des Totenkles's.* (Wchschr. Pommerschen ökonom. Gesellsch. 1890. 47—48; BIED. 478—79.)

Schluſs der Redaktion: den 26. Aug. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 12. 17. September.

Organische Chemie.

Villard, *Über einige neue Gashydrate.* Vf. hat nach dem früher von ihm beschriebenen Verfahren (**88.** 965. 1207) durch Kompression des Gases mit W. und nachfolgende Ausdehnung im CAILLETET'schen Apparat das Hydrat des *Propans* dargestellt. Um das aus Isopropyljodid und Zink dargestellte Gas von Wasserstoff und Luft zu reinigen, wurde es im CAILLETET'schen Apparate, der mit einer sehr fein ausgezogenen zugeschmolzenen Röhre versehen war, bis zur Verflüssigung komprimiert; dann wurde die Spitze abgebrochen und das verflüssigte Propan durch Heben des Quecksilbers bis an die Öffnung der Röhre gebracht, so daſs der Wasserstoff und die Luft verdrängt wurden. Das Gashydrat bildet sich bei Abwesenheit von Luft nur, wenn das Gefäſs plötzlich unterhalb 0° abgekühlt wird. Ist die Bildung der farblosen Krystalle eingeleitet, so setzt sie sich bei geeigneten Drucken auch bei höheren Temperaturen bis zu 8,5° fort; letzteres ist der kritische Punkt für das Hydrat, das bei 0° eine Spannung von einer Atmosphäre besitzt. Die Bildung des Hydrates wird durch die Ggw. von Luft erleichert. Die kritischen Punkte der Hydrate von Methan, Äthan und Propan sind + 21,5°, + 14,5°, + 8,5°. Es wurden ferner dargestellt die Hydrate von *Kohlenstofftetrafluorid, Kohlenstoffbifluorid, Methylenfluorid* und *Fluoroform;* dieselben haben ihre kritischen Punkte bei bez. + 20,4°, + 10,5°, + 17,6° und + 21,8°. (Cr. **111.** 302—5.) BODLÄNDER.

Th. Marie, *Über die Oxydation der Cerotinsäure durch Salpetersäure.* Beim Kochen der Cerotinsäure mit HNO_3 vom D. 1,1 findet keine Oxydation statt; bei Anwendung reiner Säure vom D. 1,3 entsteht nur Bernsteinsäure. Vf. kochte mit HNO_3 von 1,15. Nach dem Erkalten wurde durch Filtration der l. Teil von unl. auf der Fl. schwimmenden Substanz getrennt. Aus dem l. Teile wurden durch Destillation *Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure* und *Essigsäure* abgeschieden und mit Hilfe der Barytsalze getrennt. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil wurde mit Harnstoff zur Zerstörung der HNO_2 und HNO_3 mehrmals zur Trockene eingedampft und aus dem Rückstande wurden *Sebacylsäure, Bernsteinsäure, Korksäure, Brenzweinsäure* und eine bei 148° schm., vielleicht mit *Adipinsäure* identische Säure isoliert. Die unl. Substanz wurde mit Barytw. neutralisiert; dabei wurden die l. Barytsalze der *Caprinsäure, Caprylsäure* und *Önanthylsäure* von den unl. Salzen abgeschieden. Aus diesen wurden die freien Säuren dargestellt; sie bestanden aus unveränderter Cerotinsäure und einer beim Schmelzen mit Kali NH_3 entwickelnden Säure, die bei Behandlung mit Natriumamalgam NH_3 und Cerotinsäure giebt, und deren Bleisalz in Ä. l. ist. Es ist wahrscheinlich ein *Nitroderivat der Cerotinsäure.* — Die Cerotinsäure steht nach den Ergebnissen der Untersuchung in nächster Beziehung zu den Säuren der tierischen und pflanzlichen Fette. (JPCh. [5] **22.** 145—50.) BODLÄNDER.

E. Gérard, *Über eine neue Fettsäure.* Das Öl der Samen von *Datura stramonium* wurde mit Glätte verseift, die Bleiseife wurde durch Extraktion mit Ä. von der Ölsäure und Leinölsäure befreit, und die festen Fettsäuren wurden durch HCl in Freiheit gesetzt. Das Gemisch derselben vom F. 56° wurde in A. gelöst und durch Zufügung von Bariumacetat fraktioniert gefällt. Es gelang so, von der zuletzt aus-

fallenden Palmitinsäure eine Säure zu trennen, die durch sieben fraktionierte Fällungen nicht mehr in zwei verschiedene Körper zu zerlegen war. Sie hat F. 55°, ist zl. in k., sll. in h. A., Ä. und PAe. und hat eine der Formel $C_{17}H_{33}O_2$ sehr genau entsprechende Zus. Ihr Äthyläther hat F. 27° und E. 25°. Vf. nennt die Säure *Daturinsäure*, ihr F. liegt niedriger, als der der Palmitinsäure und Stearinsäure. (Cr. **111**. 305—7.) BODLÄNDER.

L. Barthe, *Neue Synthese mit Hilfe des Cyanbernsteinsäureäthers. Allylcyanbernsteinsäureäther.* Man erhitzt die durch Behandlung von Cyanbernsteinsäureäther mit Natrium in alkoh. Lsg. dargestellte Natriumverb. des Ä. mit Jodallyl, verjagt den A., nimmt mit Ä. auf, verdampft den Ä. über Chlorcalcium u. destilliert; man erhält auf diesem Wege nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CNa{<}^{CN}_{CO_2C_2H_5} \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} + C_3H_5J = \begin{array}{l} C_3H_5.C{<}^{CN}_{CO_2C_2H_5} \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} + NaJ$$

den *Allylcyanbernsteinsäureäther*, ein Öl vom K_{25}. 207—210°. (Cr. **111**. 342—43.) BODLÄNDER.

L. Barthe, *Cyanbernsteinsäure- und Cyantricarballylsäuremethyläther.* Auf dem analogen Wege, auf welchem HALLER und BARTHE (**88**. 893) die Äthyläther der Cyanbernsteinsäure und Cyantricarballylsäure gewonnen haben, nämlich durch Erhitzen der Natriumverbb. des Cyanessigsäuremethyläthers mit Monochloressigsäuremethyläther, gewann Vf. den *Cyanbernsteinsäuremethyläther* und den *Cyantricarballylsäuremethyläther*. Ersterer ist eine ölige, farblose, in W. unl. Fl., die in Methylalkohol, A. und Alkalien l. ist und K_{45}. 196—204° hat; der Ä. entsteht nach der Gleichung:

$$CHNa{<}^{CN}_{CO_2CH_3} + CH_2Cl.CO_2CH_3 = NaCl + \begin{array}{l} CH{<}^{CN}_{CO_2CH_3} \\ | \\ CH_2.CO_2CH_3 \end{array}$$

Der Tricarballylsäureäther bildet sich bei derselben Rk., indem der Cyanbernsteinsäureäther zum Teil in die Natriumverb. übergeht und sich mit Monochloressigäther umsetzt. Daſs dies wirklich geschieht, wurde dadurch bewiesen, daſs Cyanbernsteinsäureäther mit alkoh. Na und Monochloressigsäureäther in der That den *Tricarballylsäuremethyläther* giebt; derselbe geht unter 45 mm Druck bei 215° über, krystallisiert nach einigen Stunden, hat F. 46,5—47,5° und ist l. in Methylalkohol, A. und Ä., unl. in W. und in Alkalien. (Cr. **111**. 343—45; Bordeaux, Lab. der medizinischen Fakultät.) BODLÄNDER.

Anton Thum, *Beiträge zur Chemie der Fette.* Vf. unters. das Verhalten von Mischungen von Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure bei der Verseifung mit unzureichenden Mengen Alkali und fand, daſs kein merklicher Unterschied zwischen der Verwandtschaft der Ölsäure und der festen Fettsäuren gegen Kali besteht und eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich ist. Nach BAUDOT (DRP. Nr. 37 397) soll man technische Stearinsäure aus rohen Fettsäuren dadurch gewinnen können, daſs man dieselben bei 65—90° mit verd. K_2CO_3- oder Na_2CO_3-Lsg. digeriert; zuerst soll sich die Ölsäure verbinden und die Stearinsäure obenauf schwimmen. Vf. konnte BAUDOT's Angaben nicht bestätigen. — Vf. suchte fernerhin zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die nicht flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden der Öle in Freiheit gesetzt werden und fand, daſs die freien Fettsäuren in Palmöl und Olivenöl Ölsäure und feste Fettsäuren in fast genau demselben Verhältnisse enthalten, wie die darin enthaltenen Neutralfette, daſs also beim Ranzigwerden nicht, wie meist angenommen wird, vornehmlich Ölsäure frei wird. (ZAng. 1890. 482. Wien. BENEDIKT's Labor.) HEFELMANN.

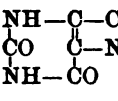
E. Ritsert, *Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette.* Aus der umfangreichen historischen Einleitung vorliegender Arbeit geht hervor, dafs das Ranzigwerden der Fette schon von Chemikern des vorigen Jahrhundertes, wie NEUMANN und STAHL, beobachtet und Verhütungsmafsregeln gegen diese Veränderung der Fette vorgeschlagen wurden. Die Deutung der beim Ranzigwerden vorgehenden chemischen Rk., welche Ende vorigen Jahrhundertes schon von SCHERER versucht wurde, ist eine sehr verschiedene gewesen. LIEBIG führt das Ranzigwerden auf die Einw. der in den Fetten enthaltenen fremden Stoffe zurück, LÖWIG auf eine Fermentation bei Ggw. von W. und Luft, KOPP auf die Einw. von O der Luft und Luftfeuchtigkeit. Nach SCHÄDLER beruht das Ranzigwerden auf einer Oxydation der Fette, die anfangs ziemlich langsam, später rascher vor sich geht, und vielleicht durch gewisse Fermente, Pilze, eingeleitet wird. Unter O-Aufnahme bilden sich aus Glycerin und aus der freien Fettsäure, namentlich der Ölsäure, verschiedene flüchtige Fettsäuren (Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure etc.). BERTHELOT unterscheidet bei dem Ranzigwerden der Fette drei Erscheinungen: 1. die Säurebildung, 2. die Oxydation und 3. die Wirkung der fremden Substanzen. Feuchtigkeit ist nach ihm das Haupterfordernis zum Ranzigwerden, die fremden Stoffe bilden ein beschleunigendes, keineswegs bedeutendes Moment; die Oxydation endlich ist ein begleitender Vorgang, der vor allem durch die Ggw. von Wein bedingt. v. RECHENBERG, FLÜGGE, PASCHUTIN, H. SCHULZ und NENCKI nehmen nicht organisierte, fettspaltende Fermente, resp. Mikroben als ursächliche Momente an, DUCLAUX dagegen sieht die Ursache allein in der Einw. des O, da die Fette in W. unl. sind und das Protoplasma der lebendigen Zelle nicht ernähren können. Entsprechend den beiden prinzipiell gegenüberstehenden Ansichten über die Ursachen des Ranzigwerdens, sucht man in der Technik das Fett entweder vor Lufteinwirkung zu schützen oder durch antiseptische Mittel die Lebensthätigkeit der Bakterien zu verhindern. Vf. stellte sich zur Klärung der widerstreitenden Ansichten die drei Aufgaben: 1. Die Beziehungen der Mikroorganismen zum Ranzigwerden der Fette festzustellen; 2. zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen steriles Fett ranzig wird; 3. eventuell die Rolle der Mikroorganismen bei der weiteren Zers. ranzig gewordener Fette zu studieren. (Forts. folgt.) (Naturw. Wch. **5**. 331 — 34. Gieſsen. Hygien. Inst.)

HEFELMANN.

A. Combes, *Über einige Derivate des Acetylacetons.* Vf. nimmt an, dafs ein A. von der Formel —CO—CH(OH)—CO—, bei dem also das das Alkoholhydroxyl enthaltene C—Atom sich zwischen zwei negativen Gruppen befindet, sich wie eine Säure verhalten würde. Um zu einem solchen A. zu gelangen, versuchte Verfasser, das Acetylaceton zu chlorieren, um zunächst ein Prod. $CH_3.CO.CHCl.CO.CH_3$ zu erhalten. Bei direkter Einw. von Chlor werden aber zunächst die Methylgruppen vollständig chloriert; dagegen gelingt die Substitution in der Gruppe CH_2 durch Anwendung von Sulfurylchlorid. Um das dabei gebildete Prod. von dem gleichzeitig entstandenen Disubstitutionsprod. zu trennen, wurde es mit einer konz. Lsg. vom Kupferacetat versetzt, mit welchem nur das Monoprod. ein Kupfersalz, $(C_5H_6O_3Cl)_2Cu$, bildet, aus welchem durch Digestion mit H_2SO_4 das *Monochloracetylaceton*, $CH_3.CO.CHCl.CO.CH_3$, freigemacht wird. Dasselbe ist eine in W. unl., bei 158° sd. Fl.; sie wird durch Sulfurylchlorid in das *Dichloracetylaceton* verwandelt, eine Fl. vom K_{18-20}. 87°, welche keine Metallverbb. giebt. Über die Umwandlung des Monochlorprod. in den A. wird später berichtet werden. (Cr. **111**. 272—74; Lab. von FRIEDEL.)

BODLÄNDER.

Robert Behrend u. **Paul Ernert**, I. *Über Diazouracilcarbonsäure und deren Derivate.* Der von BEHREND (**88**. 832) durch Einw. von salpetriger Säure auf Amidomethyluracil erhaltene Körper:



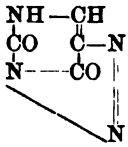
geht durch Red. unter Bildung von Hydroxylamin nach folgenden Gleichungen in ein dem Xanthin isomeres Prod. über:

$$1.\ (C_4H_2N_2O_2)<^{CHNOH}_{N=NOH} + 2H_2 + H_2O =$$

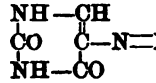
$$(C_4H_2N_2O_2)<^{CHO}_{NH.NH_2} + NH_2OH + H_2O.$$

$$2.\ (C_4H_2N_2O_2)<^{CHO}_{NH.NH_2} = (C_4H_2N_2O_2)<^{CH}_{NH}>N + H_2O.$$

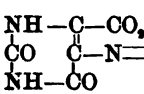
Die Rk. verläuft demnach so, daſs die den Methinwasserstoff ersetzende Diazogruppe wie in den aromatischen Verbb. zu einer Hydrazingruppe reduziert wird, während das Hydroxylamin durch hydrolytische Spaltung der Gruppe CH=NOH entsteht. Diese Auffassung der Rk. wird dadurch bewiesen, daſs eine analoge Verb., welche aber die Gruppe —CH=NOH nicht enthält, bei der Rd. kein Hydroxylamin liefert. Die *Diazouracilcarbonsäure* I nämlich (hellgelbliche glänzende Nädelchen, krystallwasserhaltig; zers. sich allmählich unter Verlust von W. und CO_2 zu Diazouracil III; verpufft bei ca. 130°), welche aus der Amidouracilcarbonsäure mittels Natriumnitrit u. Salzsäure gewonnen wird, wird durch vorsichtige Red. ($SnCl_2$, HCl, gute Eiskühlung) in die *Hydrazinuracilcarbonsäure* II (gelblich weiſse Krystallkruste aus h. 8%iger Salzsäure, reduziert augenblicklich alkal. Kupferlsg. in der Kälte) übergeführt, ohne daſs eine Spur von Hydroxylamin entsteht. — Beim Erhitzen der Diazouracilcarbonsäure mit A. bildet sich unter Abspaltung von CO_2 u. W. und Aufnahme von A. eine Verb. $C_6H_8N_4O_2$ (hellgelbe, mikroskopische, nahezu rechtwinklige Blättchen, verliert bei 80—100° 1 Mol. C_2H_5OH, ebenso beim Kochen mit W.), welche als Anhydroderivate des Diazouracils mit A. krystallisiert oder als ein Alkoholat des Diazouracils aufgefaſst werden kann:

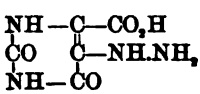


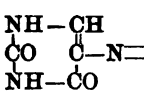
$+ C_2H_5OH$ oder

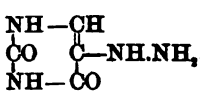


Beim Digerieren dieser Verb. in der Kälte mit der berechneten Menge Kalilauge (1%ig) erhält man die Kaliumverb. $C_4H_3N_4O_2K$ (feine, fleischfarbene Nädelchen) des *Diazouracils*, aus welcher letzteres III (rubinrote, tafelartige Krystalle aus wenig h. W., entwickelt beim Erwärmen mit verd. Säuren Stickstoff; verpufft beim Erhitzen) durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Salzsäure gewonnen wird. Schneller erhält man das Diazouracil durch Erhitzen der Verb. $C_6H_8N_4O_2$ mit W. Das Diazouracil geht nun ebenfalls wie die Carbonsäure (s. o.) durch $SnCl_2$ u. Salzsäure ohne Auftreten von Hydroxylamin in *Hydrazinuracil* IV, resp. das salzsaure Salz $C_4H_6N_4O_2.HCl$ (farblose, goldglänzende Blättchen, reduziert FEHLING'sche Lösung augenblicklich unter Stickstoffentwickelung in der Kälte, zers. sich beim Erwärmen der wss. Lsg.), über.

I 

II 

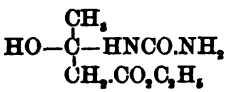
III 

IV 

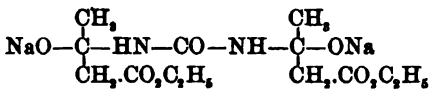
(A. **258**. 347—59. 8/7. [17/5.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Paul Ernert, II. *Über die Kondensation von Harnstoff und Acetessigester.* Mitgeteilt von ROBERT BEHREND. Für die Ansicht, daſs bei der Kondensation von Harnstoff u. Acetessigester zu β-Uramidocrotonsäureester (A. **229**. 5; **87**. 58) zunächst ein Additionsprodukt I entsteht, das dann W. abspaltet, spricht das Verhalten des Harnstoffes gegen Natracetessigester, indem beide sich in a. Lsg. zu dem Körper II (F. 165°, weiſse Nädelchen, ll. in W. mit alk. Rk., in. h. A., unl. in Ä.) verbinden.

I

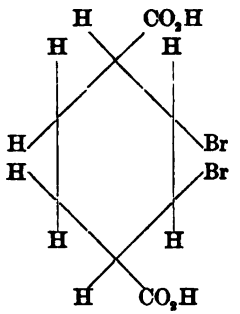


II



Letzterer zers. sich etwas über 165°, bräunt sich schon bei längerem Erhitzen auf 60°, ist im trockenen Zustande beständig gegen CO_2, in feuchtem dagegen unbeständig (Bildung von Na_2CO_3). Die alkoh. Lsg. desselben wird durch CO_2 in Harnstoff, Acetessigester u. ätherkohlensaures Natron, durch Jodäthyl (Erhitzen) in Harnstoff, Äthylacetessigester u. Jodnatrium zers. In Übereinstimmung hiermit kondensieren sich Harnstoff u. alkylierte Acetessigester nicht. Kondensationen traten ferner nicht ein: a. bei substituierten Harnstoffen u. Natracetessigester, resp. Acetessigester (gew. Temp.), b. bei Harnstoff und Benzoylessigester oder dessen Natriumverb. (A. **258**. 360—62. 8/7. [17/5.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus, *Über die Konstitution des Benzols.* In vorliegender, gegen die jüngste Publikation A. v. BAEYER's (**90**. II. 435) gerichteten Abhandlung erkennt Vf. die bezüglich der 10 Hydroterephtalsäuren gebrachten Ausführungen an u. bemerkt weiter, daſs BAEYER auſser diesem einen Punkt keinen einzigen der zahlreichen und vielseitigen Einwendungen zu widerlegen gesucht habe. So giebt es für das stereochemische Schema der 2-3-Dibromhexahydroterephtalsäure der folgenden Strukturformel:



nicht fünf (BAEYER), sondern sechs geometrisch isomere Formen. Hinsichtlich der enantiomorphen Formen erwähnt Vf., daſs gerade die wenigen Fälle, in denen das Auftreten derselben mit der Theorie übereinstimmt, lehren, wie weit die letztere noch davon entfernt ist, uns einen Einblick in das Wesen dieser interessanten Erscheinungen zu gestatten. Nicht viel anders steht es mit der stereochemischen Theorie überhaupt. Daſs an manchen Beispielen stereochemische Betrachtungen in interessanter und überraschender Weise eine bildliche Vorstellung für gewisse chemische Erscheinungen und Thatsachen gewähren können, wird Niemand in Abrede stellen wollen u. können, ob aber damit über eine bildliche Darstellung, über einen, allerdings nicht mehr auf eine Ebene beschränkten, immerhin aber doch nur vergleichenden Ausdruck hinaus Etwas für die Erkenntnis der chemischen Vorgänge gewonnen ist, ist eine andere, eminent wichtige Frage, von deren Beantwortung die ganze Zukunft unserer Wissenschaft abhängen wird. Es ist noch nicht der geringste direkte Beweis für die Berechtigung der Ansicht vorhanden, daſs man in den stereographischen Darstellungen den wahren Ausdruck der räumlichen Beziehung der Atome in den chemischen Molekülen erblickt u. daraus die Form ihrer chemischen Wirkungssphäre ableiten kann. Bei Anwendung stereographischer Vorstellungen hängt der Effekt der chemischen Thätigkeit der ein Molekül bildenden Atome nicht mehr immer allein von der Ausgleichung ihrer chemischen Anziehungskräfte, sondern auch von der verschiedenen räumlichen Entfernung ab; damit wäre aber eine Vorstellung von

der Wirkungsweise der die chemischen Erscheinungen u. Eigenschaften beherrschenden Kräfte erreicht, welche man bisher von unserer Wissenschaft, wohl nicht zu ihrem Nachteil, ferngehalten hat. Hiermit hängt es unzweifelhaft zusammen, dafs die meisten Chemiker den stereochem. Spekulationen abwartend u. kalt gegenüberstehen. (Jpr. [2.] **42**. 260—67. 5/8. [Juli.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Labor.) WACHTER.

G. Tassinari, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenole.* Note IV. In einer früheren Abhandlung (**88**. 1354) hat Verf. gezeigt, dafs SCl_2 mit Phenol ein Dioxythiobenzol, $S{=}(C_6H_4OH)_2$, liefert, das identisch ist mit dem von KRAFFT (B. **7**. 384 u. 1164) aus Thioanilin erhaltenen, u. dafs dann durch Oxydation desselben dasselbe Oxysulfon, $SO_2(C_6H_4OH)_2$, entsteht, das ANNAHEIM aus Phenol und H_2SO_4 gewonnen hat. Bei der Einwirkung von $SOCl_2$ auf Phenol zeigte sich nun, dafs aufser anderen, noch nicht unters. Prodd. dasselbe Dioxythiobenzol sich bildet. Ein analoges Verhalten zeigte Thymol, während o-Kresol wenig Dimethyldioxythiobenzol lieferte u. p-Kresol überhaupt gar nicht reagierte. Zur Erklärung der Thatsache, dafs $SOCl_2$ u. SCl_2 denselben Körper gebe, wird angenommen, dafs ein Teil von $SOCl_2$ zerfällt nach der Gleichung $2(SOCl_2) = SCl_2 + SO_2 + Cl_2$. Eine genaue krystallographische Beschreibung von Dioxythiobenzol u. Oxysulfobenzid ist gegeben.

Dioxythiobenzol. Monoklin $a:b:c = 0{,}415\,64:1:0{,}264\,15$; $\beta = 86°\,48'$. Dispersion schwach, $\varrho < \nu$. In Steinöl für weifses Licht $2H = 95°\,50'$.

Oxysulfobenzid. Triklin. $a:b:c = 0{,}415\,568:1:0{,}260\,44$; $\beta = 90°$. Dispersion sehr stark, $\varrho < \nu$. $2E = 34°\,47'$ (rot), $40°\,00'$ (Na), $45°\,54'$ (F.) (Gz. **20**. 362—67. Juni. Chem. Lab. d. k. techn. Inst. Mantua.) LE BLANC.

Gaetano Minunni, *Über die Einwirkung von p-Toluidin und Anilin auf Phloroglucin.* Aus den Arbeiten von LAURENT u. BOLLEY, sowie denen von MERZ u. WEITH (B. **13**. 1298) u. BENZ (B. **16**. 8) geht hervor, dafs Ammoniak u. Amine auf einwertige Phenole, resp. Naphtole nur bei Ggw. Wasser entziehender Mittel, wie $ZnCl_2$, u. bei Temperaturen, die bei 300° liegen, einwirken. CALM (B. **16**. 2786), ZEGA u. HATSCHECK (Jpr. **33**. 209) haben die zweiwertigen Phenole in den Kreis der Unters. gezogen, indem sie Anilin u. p-Toluidin mit Resorcin u. Hydrochinon zusammenbrachten. Sie fanden, dafs sich bei 300° die beiden Oxydiphenylamine auch ohne die Mitwirkung wasserentziehender Substanzen bildeten, u. dafs bei Ggw. eines Gemisches von $ZnCl_2$ u. $CaCl_2$ schon bei 200° die Substitution beider Hydroxyle leicht von statten ging. Die zweiwertigen Phenole wirken also stärker u. energischer auf Aminbasen ein, als die einwertigen. Es entbehrte nun nicht des Interesses, nachzuforschen, ob sich diese Energie mit der Vermehrung der Zahl der Hydroxyle noch steigert. Vf. hat aus diesem Grunde vorliegende Verss. angestellt, deren allgemeines Ergebnis ist, dafs Phloroglucin mit Aminbasen viel energischer reagiert, als die zweiwertigen Phenole: bei 200° substituieren Anilin u. p-Toluidin, mit Phloroglucin erhitzt, alle drei Hydroxyle mit Leichtigkeit; die Substitution von zweien erfolgt schon bei 100°.

s-Tri-p-tolyltriamidobenzol, $C_{27}H_{27}N_3 = C_6H_3(NHC_7H_7)_3$. 1 Tl. Phloroglucin wurde mit 5 Tln. p-Toluidin (mit oder ohne $CaCl_2$) auf 200—210° 8 Stdn. lang erhitzt. Das Reaktionsprod. wurde, nachdem das überschüssige Toluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben war, destilliert. Unl. in W., braune, mit harziger M. bedeckte Körner. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus sd. A. gereinigt; jedoch konnten trotz Anwendung von Tierkohle auf diese Weise keine farblosen Krystalle erhalten werden, bei Behandeln mit Bzl. u. Lg. glückte es. Kleine farblose Nadeln, höher erhitzt, Zers. unter Bild. von p-Toluidin, bei gewöhnlicher Temperatur swl. in A., viel leichter l. in Bzn. u. Ä. Unl. in A. auch in der Hitze, wl. in HCl, ll. in

der Kälte in konz. H_2SO_4, die farblose Lsg. wird beim Erhitzen blau u. dann schwarz. Fügt man zu der farblosen Lsg., in H_2SO_4 gel., KNO_2, so erhält man eine schwarzgrüne Färbung, die bei vermehrtem Zusatze von KNO_2 braun wird. Durch NH_3 oder NaOH wird die Base aus ihrer HCl-Lsg. unzersetzt wieder abgeschieden. Verss., dieselbe durch Addition von W. in ihre Bestandteile zu spalten, mißlangen. — 40% Ausbeute.

$C_{27}H_{27}N_3.HCl$ u. $C_{27}H_{27}N_3.2HCl$. Ersteres entsteht durch Einleiten (wenige Minuten) von trocknem HCl in die Bzl.-Lsg. der Base, amorph. Löst man dieses Salz in konz. sd. HCl u. läßt die Lsg. im Vakuum über CaO_2 langsam verdunsten, so erhält man gelbe, zu zweigartigen Gebilden vereinigte Nadeln, die das Salz mit 2HCl vorstellen. Beide Salze sind swl. in A. u. fast unl. in Ä.; beim Behandeln mit viel W. tritt Zers. ein. $(C_{27}H_{27}N_3)H_2PtCl_6$. Gelbe körnige Krystalle. Unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit W. Zers. — *Triacetyltri-p-tolyltriamidobenzol*, $C_{33}H_{33}N_3O_3 = C_6H_3\left(N<\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right)_3$. Durch Erhitzen mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid. Unl. in W., swl. in Ä., sll. in A. u. Bzn., besonders in der Hitze. Unl. in A., ll. in HCl, woraus es durch NH_3 in kleinen, farblosen, zu Flocken vereinigten Nadeln abgeschieden wird, die, aus A. umkrystallisiert, bei 192—193° schmelzen, l. in konz. H_2SO_4; die in der Kälte farblose Lsg. wird beim Erhitzen dunkelviolett. — *Tribenzoyltri-p-tolyltriamidobenzol*, $C_{48}H_{39}N_3O_3 = C_6H_3\left(N<\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_5O\end{matrix}\right)_3$. Durch Mischen mit überschüssigem Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Weißes, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver. F. 281—282°. Unl. in kaltem, swl. in heißem Ä., wl. in A. u. Bzl., ll. in konz. H_2SO_4; erwärmt man letztere farblose Lsg. ein wenig, so wird sie grünlichgelb, bei Hinzufügen einiger Tropfen HNO_3 rot. Durch viel NH_3 oder W. wird aus der kalten Lsg. die Base unverändert wieder abgeschieden. — *Trinitrosotri-p-tolyltriamidobenzol*, $C_{27}H_{24}N_6O_3 = C_6H_3\left(N<\begin{matrix}NO\\C_7H_7\end{matrix}\right)_3$. 5 g Tolyltriamidobenzol werden in Benzol in der Kälte gelöst, Eg. u. die berechnete, in wenig W. gelöste Menge $NaNO_2$ zugesetzt u. das intensiv braun gefärbte Gemisch wird dann einige Stunden lang kräftig geschüttelt. Nach 12 Stdn. wird das Benzol abdestilliert, u. es bleibt ein Krystallbrei, der nach Reinigung etc. dünne, braune Nädelchen vom F. 233—234° ergiebt. Fast unl. in k. A. u. Bzl., swl. in heißem A. u. Bzl., ll. in konz. H_2SO_4 mit schwarzgrüner Farbe. — *Di-p-tolyldiamidomonooxybenzol*, $C_6H_3<\begin{matrix}OH\\(NHC_7H_7)_2\end{matrix}$. Ein Gemisch von Phloroglucin (1 Mol.) u. p-Toluidin (2 Mol.) wird 6 Stdn. lang auf 140—150° erhitzt. F. 120 bis 121°. An der Luft leicht veränderlich. Ll. in Bzl., A., Ä. in der Kälte; swl. in sd. W. u. konz. HCl, ll. in kaltem A., l. in kalter, konz. H_2SO_4, beim Erhitzen wird die farblose Lsg. braun, bei Zusatz einer geringen Menge von KNO_2 rötlich. 40% Ausbeute. Ein Dioxyderivat konnte nicht erhalten werden, ein Beweis für das energische Einwirken von Toluidin auf Phloroglucin. Den Körper $C_6H_3<\begin{matrix}NHC_6H_5\\(NHC_7H_7)_2\end{matrix}$ aus Anilin und dem Diamidoxyprod. zu erhalten, glückte nicht; es trat Verharzung ein. Auch das Chlorhydrat letzterer Substanz konnte nicht isoliert werden. — $C_6H_3<\begin{matrix}OH\\(NHC_7H_7)_2PtCl_4\end{matrix}$. Unl. in Ä., swl. in sd. A., W. zers. es. Beim Erhitzen bis 260° Zers., ohne zu schmelzen. — *Diacetyldi-p-tolyldiamidomonooxybenzol*, $C_{34}H_{34}N_2O_3 = C_6H_3<\begin{matrix}OH\\(N(C_7H_7)(C_2H_3O))_2\end{matrix}$. Durch Erwärmen der Tolylbase (5 g) mit Essigsäureanhydrid (10 g). F. 128—129°. Prismen, ll. in kaltem A. u. Bzl., swl. in Ä., etwas l. in A., sll. in konz. Säuren. Durch NH_3 wird es aus der HCl-Lsg. in Form eines weißen Pulvers wieder unzers. abgeschieden, l. im Überschusse von NH_3. — *Tri-*

benzoyldi-p-tolyldiamidomonooxybenzol, $C_{41}H_{32}O_4N_2$ = $C_6H_3<^{O(C_7H_5O)}_{(N(C_7H_7)(C_7H_5O))_2}$. Durch gelindes Erwärmen der Tolylbase mit überschüssigem Benzoylchlorid. Schimmernde kleine Täfelchen. F. 262—264°. Fast unl. in Ä., swl. in kaltem A. u. Bzl., wl. in heifsem A. u. Bzl., l. in konz. H_2SO_4, woraus es durch W. gefällt wird. Unl. in A. — *Dinitrosodi-p-tolyldiamidomonooxybenzol*, $C_{20}H_{18}O_5N_4$ = $C_6H_3<^{OH}_{(N(C_7H_7)(NO))_2}$. Zu 5 g Base in alkoh. Lsg. wird unter Abkühlen HCl u. die berechnete, in wenig W. gelöste Menge $NaNO_2$ gesetzt. Zarte, braunrote Kryställchen, fast unl. in Ä. u. swl. in A. u. Bzl. Schmilzt noch nicht bei 260°, gegen 230° schwärzt es sich.

Analoge Prodd. sind durch Einw. von Anilin auf Phloroglucin erhalten worden. *Triphenyltriamidobenzol*, $C_{24}H_{21}N_3=C_6H_3(NHC_6H_5)_3$, dünne farblose Nädelchen, F. 193°. Unl. in sd. W., Alk. u. verd. sd. Säuren, ll. in Ä., wl. in A. u. Benzol in der Kälte, ll. in der Hitze, leichter l. in Bzl. als in A. Aus kochender HCl-Lsg. durch NH_3 nach einiger Zeit wieder abgeschieden. Die in der Kälte farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erhitzen rötlich violett, dann grünlichschwarz u. schliefslich tiefschwarz. Fügt man zu der kalten Lsg. in H_2SO_4 eine geringe Menge von KNO_3, so ensteht eine rote Färbung, die bei Zusatz von mehr KNO_3 in gelblich-braun u. braun übergeht. — 40% Ausbeute. — $C_6H_3(NHC_6H_5)_3$.HCl. Gelbes amorphes Pulver. Mäfsig beständig. W. zers. es in der Hitze. — $(C_{24}H_{21}N_3)_2H_2PbCl_6$, l. in sd. A., unl. in A. u. Bzl., sd. W. verändert es wenig. F. gegen 251°. — *Triacetyltriphenyltriamidobenzol*, $C_{30}H_{27}N_3O_3=C_6H_3\equiv\left(N<^{C_6H_5}_{C_2H_3O}\right)_3$. Farblose kleine Nädelchen, F. 172—173°, ll. in W. u. sd. Bzl., unl. in verd. Säuren u. in A., l. in kalter konz. HCl, fällbar durch NH_3, l. in kalter konz. H_2SO_4, beim Erhitzen wird die farblose Lsg. violett und dann braun. *Tribenzoyltriphenyltriamidobenzol*, $C_{45}H_{33}N_3O_3=C_6H_3\left(N<^{C_6H_5}_{C_7H_5O}\right)_3$. Sehr zarte weifse Nädelchen. Schmilzt ohne Zers., jedoch über 350°. Fafst unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, swl. in sd. Bzl. u. in A. L. in konz. kalter H_2SO_4; beim Erhitzen wird die Lsg. violett. Durch Zusatz von W. fällt die Substanz aus.

Trinitrosotriphenyltriamidobenzol, $C_{24}H_{18}N_6O_3=C_6H_3\equiv\left(N<^{C_6H_5}_{NO}\right)_3$. Braune glänzende Nädelchen, F. 264—265°. Fafst unl. in A. u. Bzl. in der Kälte, swl. in der Wärme, l. in kalter konz. H_2SO_4 mit schwarzgrüner Farbe im reflektierten Lichte u. mit rotbrauner (Kupfer ähnlicher) im Magnesiumlichte. — *Diphenyldiamidomonooxybenzol*, $C_{18}H_{16}N_2O=C_6H_3<^{OH}_{(NHC_6H_5)_2}$, dünne Nädelchen von grauweifser Farbe, F. 94—95°, bei stärkerem Erhitzen Zers. Viel beständiger als das Tolylderivat, ll. in kaltem A., Bzl. u. Ä., swl. in sd. W. Aus der Lsg. in KOH wird durch Abkühlen ein in W. ll. Prod. gewonnen. L. in kalter H_2SO_4, die Lsg. wird durch wenig KNO_3 blau, durch mehr braunrot, $C_6H_3<^{OH}_{(NHC_6H_5)_2}.2HCl$. Amorphes gelblich-braunes Pulver, wird durch siedendes Wasser zersetzt, F. 85—90°, l. in A., unl., in Ä. — $C_6H_3<^{OH}_{(NHC_6H_5)_2}PtCl_4$. Prächtig glänzende Lamellen von gelblich-brauner Farbe. Unl. in Ä., ll. in sd. A., l. in sd. W., die Lsg. reagiert sauer; schmilzt noch nicht bei 260°, schwärzt sich schon bei 230°. — *Diacetyldiphenyldiamidomonooxybenzol*, $C_{22}H_{20}N_2O_3=C_6H_3<^{OH}_{[(C_6H_5)(C_2H_3O)]_2}$. Weifses krystallinisches Pulver, F. 149—150°, swl. in kaltem A., ll. in sd. A. u. Bzl. Etwas l. A., l. in kalter konz. HCl und H_2SO_4. Aus der HCl-Lsg. durch NH_3 fällbar, l. im Überschufs. *Dibenzoyldiphenyl-*

diamidomonooxybenzol, $C_{32}H_{24}N_2O_3=C_6H_3<^{OH}_{[N(C_6H_5)(C_7H_5O)]_2}$. Prächtige, äufserst zarte Nädelchen von schöner kanariengelber Farbe, F. 184—185°, wl. in der Kälte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ll. in der Hitze, l. in sd. A. u. in kalter konz. H_2SO_4. *Dinitrosodiphenyldiamidomonooxybenzol*, $C_{18}H_{14}N_4O_3=C_6H_3<^{OH}_{[N(C_6H_5)(NO)]_2}$. Zarte Nädelchen von lichtroter Farbe; bis 250° erhitzt, schwärzt es sich, ohne zu schmelzen. Sonst unl. in sd. A., Ä. u. Bzl., l. in kalter konz. H_2SO_4. Die Lsg. hat keine charakteristische Farbe. — Vf. schliefst aus dem Umstande, dafs die Dioxyphenole stärker reagieren als die Monooxyphenole, u. Phloroglucin wiederum stärker als erstere, dafs im Phloroglucin wirklich drei Hydroxyle vorhanden seien, und es nicht, wie Bayer (B. **19**. 159) meint, als Keton betrachtet werden dürfe. (Gz. **20**. 319—56; Juni.) Le Blanc.

E. Franke, *Über Benzolsulfon-o-amidobenzamid und dessen Anhydrid*. Das *Benzolsulfon-o-amidobenzamid*, $C_6H_4(CONH_2)(NH.SO_2C_6H_5)$ (F. 166°, weifse Nadeln aus Bzl. oder h. W.), erhalten durch Einw. von Benzolsulfonchlorid auf o-Amidobenzamid, liefert: 1. beim Erwärmen mit konz. Salzsäure das Salz $C_6H_4(CONH_2)(NHSO_2C_6H_5)HCl$, weifse Nadeln; 2. das *Anhydrid*, $C_{13}H_{10}N_2SO_2$ (F. 145—146°, weifse Nadeln aus A., kaum l. in h. W., ll. in A.), erhalten schon durch Lösen des Amids in A., ferner durch Erhitzen (ca. 210°), ferner mittels P_2O_5, ferner durch Auflösen in verd. Natronlauge u. Fällen mit Salzsäure. Das Anhydrid bildet durch Austausch von 1 At. Wasserstoff gegen Metalle Salze. Der *Methyläther*, $C_{13}H_9(CH_3)N_2SO_2$ (F. 116°, Nädelchen), entsteht durch Erhitzen der alkoh. Lsg. gleicher Moleküle Anhydrid, Kalihydrad u. Jodmethyl. Die Unters. wird fortgesetzt. (Jpr. [2.] **42**.] 271 bis 272. 5/8. [Juli.] Leipzig. Lab. von Prof. A. Weddige.) Wachter.

E. von Meyer, *Benzoylderivate des Acetonitrils*. Dasselbe *Monobenzoylacetonitril (Cyanacetophenon)*, $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ (F. 80,5—81°, schneeweifse Nadeln, l. in Eg., fällbar durch PAe.), welches Haller (**86**. 118) aus Benzoylcyanessigäther erhielt, stellte Vf. aus Acetonitril, resp. aus dem aus diesem mit Benzonitril u. Natrium gewonnenen Imidobenzoylcyanmethyl (Holtzwart **89**. I. 623) durch Schütteln mit verd. Salzsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5.C(NH).CH_2.CN + H_2O + HCl = NH_4Cl + C_6H_5.CO.CH_2.CN$$

in glatter Rk. dar. Bei dem Vers., durch Hinzufügen der äther. Lsgg. von Acetonitril (15 g) u. Benzoylchlorid (25 g) zu unter Ä. befindlichem Natrium (erst 4 g, dann 2 g) (zuerst Kühlen, dann Digerieren bis zum Verschwinden des Natriums) Benzoyl direkt in das Acetonitril einzuführen, erhielt Vf. *Dibenzoylacetonitril*, $C(CO.C_6H_5)_2H.CN$ (F. 156,5°, seideglänzende Nadeln aus h. A.), unter Entw. von Methan u. Bild. von Cyannatrium, NaCl u. Benzoylcyanid. Acetonitril wird nach der Gleichung:

$$2CH_3.CN + Na_2 = CH_4 + CNNa + CH_2.NaCN$$

zerlegt, das entstandene Natriumacetonitril bildet mit Benzoylchlorid vorübergehend Monobenzoylacetonitril, das dann mit Natrium u. Benzoylchlorid in Dibenzoylacetonitril, resp. dessen Natriumsalz übergeht. Das Cyannatrium setzt sich zum Teil mit Benzoylchlorid zu Benzoylcyanid um, welches in der äther. Lsg. gefunden wird. Das Dibenzoylacetonitril wird durch Kochen mit wss. oder alkoh. Lsgg. von Alkalien nicht zersetzt, dagegen beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 : 1), wobei als Zersetzungsprodd. Kohlensäure, Benzoësäure, Acetophenon u. Ammoniak auftreten:

$$C(CO.C_6H_5)_2H.CN + 3H_2O = CO_2 + C_6H_5.CO_2H + C_6H_5.CO.CH_3 + NH_3.$$

Primär bildeten sich wohl hierbei Benzoësäure neben Cyanacetophenon. Durch Erwärmen des Silbersalzes des Dibenzoylacetonitrils, $C(CO.C_6H_5)_2Ag.CN$, mit Jodmethyl

u. Ä. (100° im Rohre) wurde neben Dibenzoylacetonitril ein Körper (F. 214°, glänzende Nadeln aus Essigäther, unl. in verd. Ammoniak) erhalten, dessen Zus. (Methyläther) noch festgestellt werden soll. Aufserdem soll das Dibenzoylacetonitril auf seine Konstitution geprüft u. noch versucht werden, andere Säureradikale in das Acetonitril einzuführen. (Jpr. [2.] **42**. 267—69. 5/8. [Juli.] Leipzig. Laborat. von Prof. E. v. MEYER.) WACHTER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 14. Abhandl. I. *Überführung von Verbindungen der Terpenreihe in Hydro-m-xylol.* Das in den ätherischen Ölen sehr verbreitete Cineol (Eucalyptol), $C_{10}H_{18}O$, wird glatt zu der wohl charakterisierten Cineolsäure (**88**. 854) oxydiert. Da nun Cineol fast quantitativ in Dipenten (Cinen, inaktives Limonen), u. ferner Pinen in Cineol umgewandelt werden kann, so erhält man mit der Erkenntnis der Konstitution der Cineolsäure voraussichtlich einen Einblick in die Konstitution der Terpene. Die Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ (F. 196—197°), ist zweibasisch, liefert den *Methyläther* $C_8H_{14}O(CO_2.CH_3)$ (F. 31°, bald erstarrendes Öl), das *Cineolsäureanhydrid*, $C_{10}H_{14}O_4$ (F. 77—78°, K. 157° bei 12—13 mm, Nadeln; ll. in Chlf., Bzl., unl. in PAe.; erhalten mittels Essigsäureanhydrid), u. liefert bei der trockenen Destill. Kohlensäureanhydrid. eine *einbasische Säure*, $C_8H_{16}O_3$, u. einen neutralen ungesättigten Körper, $C_8H_{14}O$ (K. 173 bis 174°, D^{20}. 0,8530; fl., Geruch nach essigsaurem Amyl), welch letzterer sekundär aus primär gebildetem Cineolsäureanhydrid entstanden ist; dieses spaltet sich nämlich beim Erhitzen leicht u. quantitativ in Kohlenoxyd, Kohlensäure u. den Körper $C_8H_{14}O$ nach der Gleichung:

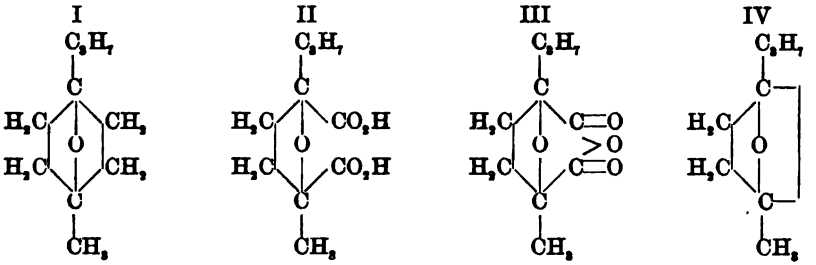
$$C_{10}H_{14}O_4 = CO + CO_2 + C_8H_{14}O.$$

Der Körper $C_8H_{14}O$ entfärbt Brom, absorbiert lebhaft Halogenwasserstoffsäure, wird durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte oxydiert (CO_2-Entw.), reagiert mit Phenylhydrazin etc., so dafs in demselben Äthylenbindung u. ein an Kohlenstoff doppelt gebundenes Sauerstoffatom (wahrscheinlich Ketongruppe) vorhanden sind. Chlorzink entzieht der Verb. $C_8H_{14}O$ beim Erwärmen ein Molekül W. unter Bild. von *m-Hydroxylol*, C_8H_{12} (K. 132—134°, D^{20}. 0,8275; n_D = 1,4675, Fl. nach Xylol riechend), u. einer polymeren Verb. $C_{16}H_{24}$ (K. 280—285°, Fl.). Das Dihydroxylol ähnelt in mancher Beziehung den Terpenen, wird aber direkt nitriert. Es wurden folgende Derivv. desselben dargestellt: 1. Mononitro-m-xylol, eine Fl., welche nach Reduktion u. Behandeln der freien Base mit Essigsäureanhydrid die bekannte *Monacetverb.* (F. 128—129°) des *m-Xylidins*, $C_6H_3(CH_3)^1(CH_3)^3(NH_2)^4$, u. das noch unbekannte *Diacetylxylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2N(CO.CH_3)_2$ (F. 60°) liefert. Letzteres geht beim Kochen mit W. in erstere (F. 128°) über. 2. Dinitro-m-xylol, $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$ (F. 90—91°); erhalten mittels kalter rauchender Salpetersäure (gemischt mit $^1/_2$ Vol. konz. H_2SO_4); giebt bei der Reduktion Nitroxylidin (F. 123°) in Übereinstimmung mit den Angaben über Dinitroxylol, $C_6H_2(CH_3)^1(CH_3)^3(NO_2)^4(NO_2)^6$ (F. 62° nach LUHMANN), u. das Nitroamidoprod. (F. 123°) desselben. 3. Trinitro-m-xylol (F. 180 bis 182°), übereinstimmend mit der Verb. $C_6H_1(CH_3)^1(NO_2)^2(CH_3)^3(NO_2)^4(NO_2)^6$. Dem Hydroxylol liegt daher das Metaxylol zu Grunde, wodurch für das Cineol die schon früher von RICHTER (Diss. Stuttgart 1885) u. BRÜHL (**88**. 521) bemerkte, resp. befürwortete Formel I an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Für die Cineolsäure ergiebt sich die Formel II, für das Anhydrid die Formel III. Die durch Abspaltung von CO + CO_2 aus dem Anhydrid sich für den Körper $C_8H_{14}O$ ergebende Formel IV entspricht nicht dem Verhalten desselben. Man weifs nun, dafs überall da, wo eine Atomverkettung möglich wird, wie sie bei der Pinakolinbild. sich vollziehen sollte, auch gleichzeitig eine Verschiebung zu einer Ketonbindung eintritt, u. schliefst daher Vf., dafs die Verb. $C_8H_{14}O$ im Augenblicke ihrer Entstehung zu dem Keton:

$$\begin{matrix}CH_3^6\\CH_3\end{matrix}>C^5H—C^4H=C^3H—C^2H_2—CO—C^1H_3$$

wird, aus welchem durch Wasseraustritt unter Ringschließung Metahydroxylol gebildet wird.

I II III IV



Vf. beabsichtigt nun, womöglich die Synthese der Verb. $C_8H_{14}O$ zu bewerkstelligen.

II. *Über das sogen. Massoyen:* Bei Wiederholung der von E. F. R. Woy (**90.** I. 536) ausgeführten Unters. über das ätherische Öl der Massoyrinde fand Vf., daſs in dem Rohöle, welches nur einen sehr geringen Gehalt an Terpen besitzt, Pinen Dipenten u. Limonen vorhanden sind, u. daſs demnach das Massoyen Woy's ein Gemenge dieser mit vielleicht einem neuen Terpen ist, zu dessen Unters. aber mindestens 20 kg Rohöl erforderlich sind.

III. *Über Pinen:* Nicht alle Basen reagieren mit Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}$. NOCl (**89.** II. 976) im gleichen Sinne, auf welches z. B. Anilin (**89.** II. 183) nach folgender Gleichung wirkt:

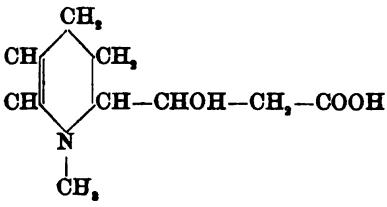
$$C_{10}H_{16}.NOCl + 2C_6H_5.NH_2 = H_2O + HCl + C_6H_5N_2.C_6H_4.NH_2 + C_{10}H_{16}.$$

Der hierbei neben Amidoazobenzol auftretende Kohlenwasserstoff erwies sich als *chemisch reines, inaktives Pinen*, u. ist dieser wichtige Kohlenwasserstoff auf diese Weise zum ersten Male in absolut reinem Zustande erhalten worden. Eigenschaften des reinen inaktiven Pinens: K. 155—156°; D^{20}. 0,858; D^{25}. 0,854; Brechungsexponent: n_D = 1,465 53 bei 21°; spezifische Drehung = 0. Dieses Pinen bleibt auch beim Einleiten von Halogenwasserstoffsäure inaktiv u. bindet Nitrosochlorid ebenso leicht, wie die aktiven Modifikationen, u. auch unter Auftreten von Pinol (**89.** II. 976) als Nebenprod. Das durch Salzsäureabspaltung aus dem Pinennitrosochlorid erhältliche, dem Carvoxim isomere Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, erwies sich, Reagenzien gegenüber, als sehr beständig, u. liefert beim Kochen mit Jodwasserstoff in Eg.-Lsg., resp. beim Behandeln der Eg.-Lsg. mit Zinkstaub eine Base $C_{10}H_{15}NH_2$ (K. 98—99° bei 22 bis 23 mm, 207—208° bei gewöhnlichem Druck, ölige, nach Borneol riechende Fl.), welche sowohl von dem aus Carvoxim erhältlichen Carvylamin, als auch von dem aus Nitroterebenten von Pesci gewonnenen Amidoterebenten vollkommen verschieden ist. Das Chlorhydrat der neuen Base schm. bei 221—222°, die Benzoylverb. bei 116°. Das Sulfat krystallisiert gut u. ist luftbeständig. Die Unters. wird fortgesetzt. (A. **258.** 319—47. 8/7. [28/5.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Dimitrij Pachorukow, *Über Sapotoxin.* Aus dem wss. Extrakt der Quillajarinde wird durch Bleiacetat die Quillajasäure (vgl. Kobert, **88.** 927) nebst den Farbstoffen gefällt und aus dem Filtrat hiervon durch Bleiessig das Sapotoxin. Der Nd. wird in W. suspendiert und durch H_2S entbleit, die Lsg. wird eingedickt und durch wiederholtes Auskochen mit A. und Chlf., in welchem Gemisch es etwas l. ist, von den beigemengten Farbstoffen u. Salzen befreit. Im Filtrat von Bleiessig-Nd. befindet sich keine giftige Substanz mehr, aber ein Kohlehydrat ließ sich daraus durch Fällen mit ammoniakalischem Bleiacetat isolieren, welches mit dem *Laktosin*, das von A. Meyer in den Sileneen entdeckt worden ist, identisch zu sein scheint. Das *Sapotoxin* ist ein weiſses, amorphes Pulver, das sich bei 150° zers., in W., Alkalien

und Alkalicarbonaten und abs. A. swl., in Ä. unl. ist. Es dialysiert nur in Spuren durch Pergament. Durch Säuren wird es in einen mit Traubenzucker wahrscheinlich nicht identischen Zucker und in ein *Saponin* genanntes Prod. gespalten. Das Sapotoxin l. rote Blutkörperchen auf, fällt Peptone und fällt aus mit Essigsäure angesäuertem Harn sämtliches Eiweifs in der Kälte. Pharmakologisch ist es ein vorzügliches Expektorans und wird vom Magen aus nicht resorbiert. Subkutan angewandt wird es nur langsam aufgenommen; es bewirkt dabei heftige lokale Reizerscheinungen. In die Vene gebracht, erweist es sich als heftiges Blutgift; es lähmt die Endigungen und die Stämme der motorischen und sensiblen Nerven und lähmt den Herzmuskel. Therapeutisch eignet es sich zur Verwendung als Expektorans zuweilen besser als Senegaextrakt. (Arbeiten aus dem pharmakol. Inst. Dorpat von Prof. KOBERT 1890. I; RPha. 1. 197—99.) BODLÄNDER.

Uraldo Mussi, *Über das Ecgonin*. In einer früheren Abhandlung über das Cocaïn (88. 1599) hat Verf. den Vorschlag gemacht, bei einer Vergiftung mit Cocaïn, da ein direkter Nachweis des Alkaloids schwierig ist, es sich aber leicht zerlegen läfst, denselben so zu führen, dafs man die Zersetzungsprodukte nachweist. Auf Grundlage dieses Gedankens hat er auch das analytisch toxikologische Studium des Ecgonins unternommen. Dasselbe ist nach den neuesten Untersuchungen von EINHORN als Methyltetrahydropyridyl-β-oxypropionsäure zu bezeichnen, ist ein Alkaloïd,



krystallisiert in monoklinen, farblosen, glänzenden Prismen mit 1 aq., welches es bei 120—130° verliert. Sll. in W., weniger in absol. A., unl. in Ä., Chlf., CS_2, hat einen etwas bitteren Geschmack; seine Lsgg. sind neutral, F. 198° unter teilweiser Zers. Reagiert als Base u Säure Mit Phosphormolybdänsäure entsteht ein gelber, mit $AuCl_3$ in nicht zu verd. Lsg. ein gelber amorpher, mit PCl_4 in verd. alkohol. Lsg. ein rotbrauner krystallinischer Nd., ll. in W., $(C_9H_{15}NO_3HCl)_2PtCl_4$; beim Erhitzen erhält man das Chloroplatinat $(C_9H_{15}NO_3)_2PtCl_4$. Das Ecgonin giebt im Unterschiede zu Cocaïn mit Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Tannin- u. Pikrinsäure keine Ndd. Als besondere Reaktion ist die weinrote klare Färbung zu betrachten, die es mit dem Reagens von WENZELL (200 Tle. H_2SO_4, 1 Tl. $KMnO_4$) giebt und die einige Zeit anhält.

Nach Versuchen, die mit Kaninchen angestellt wurden, wirkt das Ecgonin in Dosen von 1,26 g pro Kilogramm Gewicht des Tieres tödlich. Der Nachweis der Vergiftung wurde folgendermafsen geführt: Nach 48 Stunden wurde das Kaninchen seziert u. seine Eingeweide in 5 Tle. geteilt. Jeder Teil wurde nun einzeln mit der doppelten Menge seines Gewichtes an A. bei 60° digeriert u. der A. mehrere Male erneuert, sodann die vereinigten alkohol. Lsgg. einzeln bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit W. aufgenommen und zwei- oder dreimal mit Ä. ausgeschüttelt, um Fettsubstanzen u. a. zu entfernen. Zu der wss. Lsg. wurde dann basisch essigsaures Blei hinzugefügt, filtriert, das Blei mit H_2S gefällt, wieder filtriert u. zur Trockne verdampft, der Rückstand endlich wiederholt mit wenig absol. A. behandelt; das Filtrat enthielt dann das Ecgonin als Acetat, u. es konnte darin leicht nachgewiesen werden. In dem Herzen, dem Blut, den Lungen, der Leber, dem Gehirn, dem kleinen Gehirn u. dem Rückenmark war das Alkaloid nachweisbar.

Salze des Ecgonins: $(C_9H_{15}NO_3)_2Mg + 3^1/_2H_2O$, blättrige, sehr hygroskopische Krystalle; l. in W. u. A., unl. in A., F. 190°. — $(C_9H_{15}NO_3)_2Ca$, l. in W. u. A., unl. in Ä. — $(C_9H_{15}NO_3Ag$, gelbrot, schwärzt sich schnell am Lichte. — *Ecgoninacetat*, $C_9H_{15}NO_3CH_3COOH + 2^1/_2H_2O$, aus Essigsäure u. Ecgonin. Nadelförmige, hygro-

skopische Krystalle, F. 196°, sll. in W. u. A., unl. in Ä. (Or. **13**. 152—58. Mai. März. Chem.-Pharm. Lab. Florenz.) LE BLANC.

Frederik B. Power, *Über die chemische Zusammensetzung des Wintergrün- und Birkenöles und über die Eigenschaften des synthetischen Wintergrünöles.* Die Untersuchungen sind in polemischer Absicht gegen die Arbeit von TRIMBLE und SCHRÖTER (**90**. I. 396) angestellt. Das natürliche Wintergrünöl besteht aus Salicylsäuremethyläther mit kleinen Mengen (0,3 %) eines Terpens. Letzteres ist eine schwach gelbliche, zähe Fl. vom D. 0,940. Sie riecht nach schwarzem Pfeffer und erstarrt weder ganz, noch teilweise bei —10°. Sie dreht die Polarisationsebene nach links und kann ohne Zers. nicht destilliert werden. Das natürliche Wintergrünöl selbst verdankt sein geringes Drehungsvermögen nur dem Gehalt an dem Terpen. Das reine Birkenöl besteht nur aus Salicylsäuremethyläther und besitzt kein Drehungsvermögen. Das im Handel vorkommende Birkenöl erwies sich oft als mit Petroleum verfälscht. Es sind also die natürlichen Öle des Wintergrüns und der Birke miteinander nicht identisch, wohl aber stimmt reines Birkenöl in allen seinen Eigenschaften gänzlich mit dem synthetischen Salicylsäuremethyläther überein. Der letztere enthält in dem von SCHIMMEL & Co. bezogenen Fabrikat keine Spur von Benzoësäure; dies wurde nach Darst. der freien Säuren durch deren Behandlung mit Chlf. und mit PAe ermittelt, in welchen Benzoësäure viel leichter l. ist als Salicylsäure. Auch die natürlichen Öle enthalten keine Benzoësäureverbb. — Bei Behandlung der drei Öle mit k. Natronlauge läfst sich kein Unterschied erkennen, insbesondere fehlt der von TRIMBLE und SCHRÖTER für das künstlich dargestellte Öle angegebene „unangenehme phenolartige Geruch". (ChN. **62**. 67—68. 75—77 u. 91—92.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Schmelck, *Bakterioskopische Untersuchungen des Trinkwassers in Christiania.* Vf. hat bei seinen regelmäfsigen Unterss. beobachtet, dafs der Bakteriengehalt des Trinkwassers während der Periode des Schneeschmelzens beträchtlich zunahm, u. erklärt dies dadurch, dafs mit dem Schneewasser Bakterien von der oberen Erdschicht mitgerissen werden, u. auch das Eis die Fähigkeit besitzt, Bakterien aufzusammeln u. beim Schmelzen dem W. zu überliefern. (CBk. **8**. 102—6. [Mai.] Christiania.) PROSKAUER.

Altehöfer, *Über die Desinfektionskraft von Wasserstoffsuperoxyd auf Wasser.* HETTINA TROMP hatte in einer Dissertation das H_2O_2 zur Desinfektion von Trinkw. empfohlen. Vf. hat die Verss. nachgemacht mit einer Lsg. von 9,7% H_2O_2. Zur vollständigen Vernichtung der gewöhnlichen Wassermikroben war die Anwendung von 1 ccm H_2O_2-Lsg. auf 1000 Tle. W. bei 24 stünd. Einw. erforderlich. Für die in Kanalwässern vorkommenden Bakterien und für pathogene Bakterien (Cholera, Typhus) ist dieselbe Konzentration u. Dauer nötig. Wenn auch TROMP die desinfizierende Wirk. des H_2O_2 sehr überschätzt, so geht doch aus den Verss. hervor, dafs wir in der Verb. ein schätzenswertes Mittel besitzen, W. zu sterilisieren, dafs es ferner dem menschlichen Organismus nicht schädlich, und daher der Zusatz von 1 ccm H_2O_2 auf 1000 ccm Trinkw. bedingungslos zulässig ist. Das W. verändert sich in seinem Geschmacke nicht, auch ist der Preis der Desinfektion — für 10 l W. ca. 12—16 Pfg. — bei herrschenden Epidemieen kein nennenswerter. (CBk. **8**. 129—37. Rostock. Hyg. Institut.) PROSKAUER.

Jänicke, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Pyoktanins.* Vf. hat den antiseptischen u. entwickelungshemmenden Wert der Anilinfarbstoffe gegenüber den pathogenen Bakterien festzustellen versucht. Dem Methylviolett gegenüber erwies sich hinsichtlich der Entwickelungshemmung am empfindlichsten der Staphylok. aureus, welcher

schon bei einem Gehalte des Nährbodens (Bouillon) an Farbstoff von 1 : 6 000 000 nach 24 stünd. Wirkung kein Wachstum zeigte. Am unzugänglichsten für Methylviolett erwies sich der Typhusbacillus, welcher noch bei 1 : 5000 wuchs. In Blutserum äufsert das Methylviolett eine bedeutend schwächere, aber an sich immerhin noch aufserordentlich mächtige kolyseptische Wirk. Das Auramin steht in den entwickelungshemmenden Eigenschaften dem Methylviolett nach.

Auch die keimtötende Wirk. des letzteren Farbstoffes ist eine sehr bedeutende, aber den einzelnen Bakterien gegenüber verschiedene. Es scheint, als ob die leicht färbbaren Bakterien auch die leichter abtötbaren sind. Vf. bespricht die therapeutische Anwendbarkeit u. die toxischen Eigenschaften des Farbstoffes. Mäuse vertrugen die subkutane Applikation einer 1‰ig. Lsg. in einer Menge, dafs der eingeführte Farbstoff zur Subst. des Tieres in einem Gewichtsverhältnisse von 1 : 50 000 u. 1 : 35 000 stand, anscheinend ohne Störung des Allgemeinbefindens. Wurden dagegen noch schwächere Lsgg. (1 : 5000) in die Bauchhöhle gespritzt, so starben die Tiere schon, wenn jenes Verhältnis 1 : 100 000 u. 1 : 200 000 betrug, in der Regel nach einem halben bis 1½ Tagen. (FM. **8**. 460—68. Halle.) PROSKAUER.

J. Clauss, *Bakteriologische Unters. von Milch.* Vf. unters. den Keimgehalt von frischer Milch u., nachdem sie bei verschiedenen Temperaturen gestanden hatte, den Säuregehalt nach dieser Zeit, die Art der Bakterien, die Beziehungen zwischen bakteriologischer u. chem. Veränderung, u. versuchte aus der bakteriologischen Beschaffenheit einen Index für die Beurteilung der Milch zu erhalten. Es gelang, fünf typische Milchbakterien aus der Würzburger Milch zu isolieren: 1. Einen „weifsen Porzellankokkus", welcher, auf sterilisierte Milch geimpft, sich indifferent erwies; die Milch zeigte wenigstens nach sechstägigem Stehen bei Bruttemperatur keine Spur von Gerinnung. 2. Den „Schleierkokkus", der sich bei allen Milchverss. fand, in sterilisierter Milch keine Veränderung hervorruft, die Rk. der Milch nicht beeinflufst, diese auch nicht zum Gerinnen bringt. 3. Den „grün fluoreszierenden, verflüssigenden Bacillus", welcher die Milch zum Gerinnen bringt. (Wahrscheinlich identisch mit dem Bac. fluor. liquefac., welcher im W. sich vorfindet. D. Ref.) 4. Den „Fächerbacillus", der in seinen Kolonieen das Aussehen eines Fächers besitzt; er bringt die sterile Milch gelatinös zum Gerinnen u. bewirkt Säuerung. 5. Den „Milchsäurebacillus" (HÜPPE), der sich in jeder rohen Milch vorfand u. auf sterilisierte Milch übertragen, in 24 bis 32 Stdn. Säuerung derselben bewirkte.

Mit zunehmendem Bakteriengehalte wuchs die Acidität der untersuchten Milchproben. Die bakteriologische Unters. ergiebt für die Beurteilung der Reinheit einer Milch wenigstens im Winter keine Anhaltspunkte. Aus allen Beobachtungen spricht aber mit Sicherheit, dafs man bei der Entnahme der Milch aus der Milchdrüse die peinlichste Reinlichkeit walten lassen soll. Da die Kälte die Entwickelung der Mikroorganismen in der Milch sehr beeinträchtigt, so liegt es nahe, anzunehmen, dafs man durch starkes u. andauerndes Aufbewahren der Milch bei sehr niedriger Temperatur diese beinahe wird pilzfrei machen können. Am resistentesten von den Milchbakterien erwiesen sich die Milchsäurebacillen. (Diss. Würzburg 1889; VNa. **5**. 6—7.) PROSKAUER.

A. Hansen, *Die Verflüssigung der Gelatine durch Schimmelpilze.* Schimmelpilze (Penicillium glaucum u. Mucor Mucedo) führten die Gelatine in eine l., die Peptonreaktion gebende Fl. über. Diese Verflüssigung mufs durch ein nach aufsen abgeschiedenes Enzym bewirkt werden, denn sie fand auch durch ein Kollodiumhäutchen hindurch statt. Aus dem Pilzmycel liefs sich mit Glycerin ein ebenfalls auf die Gelatine verflüssigend wirkendes Extrakt gewinnen. Dasselbe ist in neutraler Lsg. am wirksamsten, l. aber auch in saurer Lsg. noch ganz beträchtliche Gelatinemengen auf, wohingegen bekanntlich das Enzym der Bakterien in alkal. Lsg. am

energischsten auf die Gelatine einwirkt. Um von Schimmelpilzkulturen Bakterien fern zu halten, wird der Nährgelatine 0,1—0,2% Salzsäure zugesetzt. (Flora 1889. 88; CBk. 8. 77.) PROSKAUER.

V. de Giaxa, *Der Cholerabacillus im Boden.* Die Verss. bezweckten, die Lebensfähigkeit der Cholerabacillen im Boden festzustellen. Zunächst führte Vf. den Nachweis, daſs die Bakterien überhaupt in bestimmten Tiefen im Boden nicht nur vorhanden sind, sondern sich darin sogar zu vermehren vermögen, u. letzteres selbst bei niederer Temperatur, wenn ihnen ein genügendes Nährmaterial zu Gebote steht. Seine Verss. mit Cholerabacillen wurden mit Gartenerde, Thon u. Sand bei $^1/_4$, $^1/_2$ u. 1 m Tiefe, sowohl in sterilisierter, als nicht sterilisierter Erde ausgeführt. In 1 m Tiefe vermehrten sich die Cholerabacillen in den verschiedenen Bodenarten 24 Stdn. lang, gingen aber proportional der Vermehrung der anderen Saprophyten schnell zu Grunde, so daſs unter sieben Versuchen nur zweimal nach 48 Stdn. u. einmal nach vier Tagen noch Cholerabakterien, allerdings spurenweise, nachgewiesen werden konnten. In sterilisierten Erdproben — ohne Unterschied der Art derselben — lieſsen sich noch nach 12 Tagen Cholerabakterien auffinden. Ein Einfluſs der Tiefe, Temperatur, Feuchtigkeit oder des CO_2-Gehaltes konnte dabei nicht beobachtet werden. Vf. stellt folgende Schlüsse aus seinen Unterss. auf: In einem an gewöhnlichen Bakterien reichen Boden geht der Cholerabacillus selbst unter günstigen Fortentwickelungsbedingungen im Kampfe mit jenen bald zu Grunde; gelangt der Cholerabacillus in sehr groſser Anzahl in einen Boden hinein, welcher arm an den gewöhnlichen Bakterien ist, so erhält er sich nicht nur, sondern vermag sich sogar so lange zu vermehren, bis die Bodenbakterien durch die gleichzeitig mit den pathogenen Bakterien in den Boden hineingelangenden Nährstoffe das nötige Nährmaterial zu ihrer Überwucherung erhalten. Die Zus. des Bodens übt ebensowenig, wie diejenige der Bodenluft oder die sonstige physikalische Bodenbeschaffenheit — ausgenommen die Temperatur u. Feuchtigkeit — einen merkbaren Einfluſs auf die Erhaltung u. Vermehrung des Cholerabacillus im Boden aus. (Ann. Micrgr. 2. 222—51. Pisa. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Th. Janowski, *Zur Biologie der Typhusbacillen. Die Wirkung des Sonnenlichtes.* Vf. teilt Verss. mit, aus denen hervorgeht, daſs das Sonnenlicht sogar in Form diffusen Lichtes eine schädigende Wirk. auf die Entwicklung der Typhusbacillen ausübt. Bei mehr intensiver Wirk., d. i. in Form direkter Sonnenstrahlen, übt es eine tötende Wirk. aus. Die schädigende Wirk. auf Typhusbacillen verdankt das Sonnenlicht hauptsächlich den chemisch wirkenden Strahlen des Spektrums. (CBk. 8. 167 bis 172. 193—99. 230—34. 262—66. Kiew.) PROSKAUER.

Santi Sirena, *Über die Lebensfähigkeit des Cholerabacillus im Wasser.* Infolge der zum Teil widerstreitenden Ergebnisse der bisherigen Unterss. über das Verhalten der Cholerabacillen im W. hat Vf. die Frage wieder aufgenommen. In nicht sterilisiertem W. verschiedener Herkunft waren diese Bacillen nach einem bis zu acht Tagen noch nachweisbar, je nach der Zahl u. Art der im W. vorhandenen Saprophyten. Im sterilisierten Fluſsw. hielten sie sich drei Monate, im sterilisierten dest. W. viele Monate bis über ein Jahr. „Die Zus. u. Temperatur hat keinen Einfluſs auf die Lebensfähigkeit des Cholerabacillus, sondern allein die mit demselben konkurrierenden Saprophyten.“ (Rif. med. 1890. Nr. 14; CBk. 8. 268.) PROSK.

J. v. Fodor, *Neuere Untersuchungen über die bakterientötende Wirkung des Blutes und über Immunisation.* Das arterielle Blut erwies sich als stärker bakterientötend, wie das venöse; im gestandenen Blute wurden die Bakterien nicht so wirksam abgetötet, als im frischen. Sowohl in der Sauerstoff- als in der CO_2-Atmosphäre wurde die bakterientötende Kraft des Blutes geschwächt. Die Entgasung des Blutes übte keinen wahrnehmbaren Einfluſs auf diese Wirk. des Blutes aus, dagegen nahm

letztere mit der Temperatur zu, war bei 38—40° am stärksten u. nahm über 40° C. hinaus wieder rasch ab. Die individuelle Disposition, gegenüber den Infektionskrankheiten, steht wesentlich mit der bakterientötenden Kraft des Blutes im Zusammenhange. Die weiteren Verss. des Vf's. erstrecken sich auf „künstliche Modifikation der bakterientötenden Wirk. des Blutes“ durch Einführen von Säuren u. Alkalien in den Tierorganismus. Vf. glaubt schliefslich, dafs man in der Alkalisation des Organismus ein wirksames Mittel zur Steigerung seiner Widerstandskraft gegen Bakterien besitze. (CBk. **7**. 753—66. Budapest.) PROSKAUER.

Sidney Martin, *Die mechanischen Produkte des Stoffwechsels von Bacillus anthracis und ihre physiologische Wirkung.* Bacillus anthracis wurde auf reinem Alkalialbumin (aus den Eiweifskörpern des Serums) unter Zufügung von Mineralsalzen in derselben Menge, wie sie im Serum enthalten sind, 10—15 Tage gezüchtet, und die Kultur wurde durch ein CHAMBERLAND'sches Filter filtriert. Sie enthielt neben geringen Mengen Leucin und Tyrosin Deutero- und Protoalbumose, die sich von den entsprechenden Prodd. der Magenverdauung nur dadurch unterschieden, dafs ihnen hartnäckig eine starke Alkaleszenz anhaftete, und dafs sie stark toxisch wirken. Eine Dose von 0,3 g tötete eine Maus von 22 g. Mikroorganismen waren in den Albumosen nicht enthalten; durch A. konnten ihnen nur sehr kleine Mengen eines giftigen Alkaloids entzogen werden, die zu gering waren, als dafs sie die toxische Wirkung allein hätten hervorrufen können. Die Injektion der Albumosen ruft Ödem, Stupor und Coma hervor. Aufser den Albumosen enthält die filtrierte Kultur ein giftiges Alkaloid, das in abs. A., Amylalkohol und W. l., in Bzl., Chlf. und Ä. unl. ist und mit Säuren krystallisierte Salze bildet. Es ruft ähnliche, aber stärkere toxische Erscheinungen hervor, wie die Albumosen, und tötet schon in Gaben von 0,1 g Mäuse von 22 g innerhalb 2—3 Stunden. Vf. glaubt, dafs das Alkaloid durch den Bacillus anthracis und durch das lebende Gewebe aus den Albumosen abgespalten wird, und dafs hierdurch sowohl die alkalische Rk. als die toxische Wirkung der letzteren zu erklären sei (RSP. **48**. 78—80. [22/5.*].) BODLÄNDER.

Guido Tizzoni u. **Guiseppina Cattani**, *Über das Tetanusgift.* (Vorläufige Mitt.). Durch die Arbeit von BRIEGER u. FRÄNKEL (**90**. I. 807) veranlafst, teilen die Vff. ihre vorläufigen Resultate über das Tetanusgift mit. Kulturen von Tetanusbacillen auf Gelatine u. in Fleischbrühe gezüchtet, wurden durch ein CHAMBERLAND'sches Filter filtriert. Das Gelatinefiltrat war sehr toxisch, das Bouillonfiltrat unwirksam. Es scheint demnach zwischen den Bacillen, welche die Vff. benutzten, u. den von BRIEGER u. FRÄNKEL angewandten KITASATO'schen Bakterien (**90**. I. 432) ein Unterschied zu existieren. Die Einimpfung des Gelatinefiltrates brachte ein vollkommen gleiches Krankheitsbild hervor, wie die Einimpfung der virulenten Kulturen. Zur Isolierung des Giftes wandten die Vff. zuerst die von BRIEGER u. FRÄNKEL benutzte Methode an, erhielten aber hierbei eine vollkommen ungiftige Substanz, dagegen gelang es, die aktive Substanz zu erhalten: 1. durch Dialysieren des von Kulturen befreiten Filtrates u. Eintrocknen im Vakuum; 2. durch Fällen mit Ammoniumsulfat, Dialysieren der wss. Lsg. des Niederschlages u. Trocknen im Vakuum. Die Substanz war zwar nicht chemisch rein, aber von sehr toxischer Wirk.; sie ist ferner nicht dialysierbar u. durch Fällen mit A. veränderbar. Durch halbstündigen Aufenthalt auf einem Wasserbade von 60° wird sie unwirksam, während einstündiges Erhitzen bei 55° ihre Wirk. nur verlangsamt. Sie wird weder durch Alkalien, noch durch CO_2 verändert, wohl aber durch konz. Mineralsäuren; dagegen verhält sie sich gegen verd. Mineral- u. organische Säuren indifferent. In den Tetanuskulturen war ferner noch ein peptisches Ferment vorhanden, welches Gelatine zu verflüssigen u. Fibrin zu verdauen vermag, nur in alkal. Lsg. wirksam ist u. sich nicht in Bouillon, in der Tetanusbacillen kultiviert worden waren, vorfand. Dieselben Einflüsse, welche das

Tetanusgift vernichten, zerstören auch das Ferment. Tetanuskulturen auf Gelatine, welcher bis zur deutlich sauren Rk. Milchsäure zugesetzt ist, verflüssigen jene nicht mehr u. zeigen sich abgeschwächt in ihrer Virulenz. Diese Thatsache führt zu der Annahme, daſs das Verschwinden der Virulenz aus den Tetanuskulturen in Fleischbrühe von der sauren Rk. abhänge, welche die letztere annimmt. Vff. sind der Meinung, daſs die toxische Substanz ein Enzym oder l. Ferment sei, welches direkt auf das Nervensystem wirkt. (CBk. **8**. 69—73. 11/7. [29/5.] Bologna.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Raphael Dubois, *Über das angebliche Verdauungsvermögen des Saftes von Nepenthes.* Vf. hat den Saft zahlreicher Nepenthesarten untersucht. Wurde derselbe den Urnen, die sich eben öffneten, mit Hilfe einer sterilisierten Pipette entnommen, so erwies er sich als eine klare, etwas Faden ziehende, schwach saure Fl. Würfel von Hühnereiweiſs wurden von dem Safte nicht verdaut. Waren die Urnen einige Zeit geöffnet, so enthielten sie zahlreiche Mikroorganismen, u. Eiweiſswürfel wurden unter Fäulnisgeruch angegriffen. Nepenthes gehört demnach nicht zu den „fleischfressenden Pflanzen", u. die von HOOKER beobachtete angebliche Verdauungsthätigkeit ist nichts als ein Fäulnisprozeſs, der durch Mikroorganismen hervorgerufen wird, die von auſsen hinzukommen. (Cr. **111**. 315—17.) BODLÄNDER.

Christian Bohr, *Verbindungen des Hämoglobins mit Kohlensäure.* Wie von Oxyhämoglobin (vergl. **90**. II. 450) finden sich auch vom *Carbohämoglobin* mehrere einander nahestehende Verbb., deren Dissociationskurven ungefähr gleiche Form haben, in denen aber die Menge der locker gebundenen CO_2 variiert. Folgende Carbohämoglobine sind beobachtet worden: 1. Ein Hämoglobin, welches bei 60 mm CO_2-Druck und 18° ca. 3,0 ccm CO_2 bindet (γ-Carbohämoglobin); 2. ein Hämoglobin, welches unter denselben Umständen ca. 6,0 ccm CO_2 bindet (δ-Carbohämoglobin); 3. ein Hämoglobin, welches ca. 1,5 ccm CO_2 bindet (β-Carbohämoglobin). Wird eine Hämoglobinlsg. mit einer Mischung von O und CO_2 geschüttelt, so nimmt das Hämoglobin in lockerer Verb. sowohl O als CO_2 auf, und zwar in der Weise, als ob jedes Gas für sich allein da wäre. Sogar im Vereine mit der hohen CO_2-Bindung bei der δ-Modifikation kann O in das Hämoglobin aufgenommen werden. Die gebundene O-Menge kann, wie Vf. an einem Beispiele zeigt, derjenigen der γ-Oxyhämoglobinverb. entsprechen, nicht selten findet sich indes eine niedrigere, dem β-Oxyhämoglobin entsprechende O-Aufnahme. Das Spektrum der angewandten Hämoglobinverb. zeigte nach den Verss. das gewöhnliche Oxyhämoglobinspektrum. Da die CO_2 und die O unabhängig voneinander aufgenommen werden, ist anzunehmen, daſs sie an verschiedene Teile des Hämoglobins gebunden werden. Die Verss. zeigen die Möglichkeit, daſs selbst in dem mit O beinahe gesättigten arteriellen Blute vom Hämoglobin CO_2 aufgenommen werden kann. (CPh. **4**. 253—54. 2/8. Kopenhagen, physiol. Lab. der Univ.) SACHSSE.

Christian Bohr, *Spezifische Sauerstoffmengen des Blutes.* In einer vorhergehenden Mitteilung (**90**. II. 450) ist gezeigt worden, daſs das aus zufällig gewählten Blutproben dargestellte Hämoglobin nicht immer auf jedes Gramm gleich groſse O-Mengen aufnimmt. Bei den hier vorliegenden Verss. hat Vf. an systematisch ausgewählten Blutproben von Hunden teils die Menge von Hämoglobin, teils die im Blut enthaltene O-Menge bestimmt, nachdem dasselbe mit O von konstanter Temperatur und Druck geschüttelt worden war. Das Verhältnis zwischen diesen zwei Gröſsen, oder die O-Menge, die unter den genannten Verhältnissen einem Gramm Hämoglobin entspricht, nennt Vf. die *spezifische Sauerstoffmenge* des Blutes. Nun hat sich gezeigt, daſs diese Gröſse nicht nur häufig verschieden ist bei den verschiedenen, zur Unters.

kommenden Individuen, sondern daſs man im stande ist, dieselbe durch Veränderungen in den äuſseren Verhältnissen auf konstante Weise zu verändern. Man findet ferner, daſs Blut von verschiedenen Gefäſsgebieten, demselben Tiere gleichzeitig entnommen, eine verschiedene spezifische O-Menge haben kann. Es ist nun einleuchtend, daſs dieselbe Menge im Blute absorbierten O — sonst alles gleich — eine verschiedene Spannung ausübt, je nachdem die spezifische O-Menge verschieden ist, und besonders, daſs je geringer die genannte Gröſse, desto gröſser die Spannung ist. Die O-Spannung bildet indes einen wesentlichen Bestandteil derjenigen Bedingungen, unter welchen die am respiratorischen Stoffwechsel sich beteiligenden Zellen arbeiten, und der Organismus ist also im stande, durch Modifizierung der O-Spannungen einen regulierenden Einfluſs auf die Respiration auszuüben. Die auf diese Weise ins Werk gesetzten Spannungsveränderungen scheinen gleichzeitig sehr umfangsreich u. doch sehr fein graduiert werden zu können, letzteres weil jeder Blutkörper ein kleines, abgegrenztes Gebiet für die besprochenen Hämoglobinveränderungen abgiebt, und die resultierende Spannungsveränderung daher von der Menge der beeinfluſsten Blutkörper abhängig ist. Verf. führt sodann einige Beispiele der beschriebenen Blutveränderungen an. Es wurde zunächst versucht, starke anämische Zustände hervorzurufen, und es zeigte sich, daſs das arterielle Blut nach starken Aderlässen konstant eine geringere spezifische O-Menge hatte als früher. Eine gleiche Wirkung hatte die Einatmung von O-armer Luft. Eine entgegengesetzte Wirkung, Steigerung der spezifischen O-Menge im Blute, vermag man durch Erstickung hervorzurufen. Dieselbe Wirkung hat Vergiftung durch Morphin. Die spezifische O-Menge im arteriellen u. im Venenblute stehen in sehr verschiedenem Verhältnis zu einander. Es finden sich also im Organismus Mittel, um ohne Veränderung der im Blute absorbierten Luftmenge die Spannungen innerhalb ganz kurzer Zeiträume variieren zu können. (CPh. 4. 254—57. 2/8. Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Alexander Schmidt, *Flüssiger Zustand des Blutes im Organismus.* In den früheren Arbeiten des Vf's. u. seiner Schüler ist der Nachweis geliefert worden, daſs das Fibrinferment unter der spaltenden Einw. des Plasmas aus allen Formen des Protoplasmas entsteht. Das Stroma der roten Blutkörperchen verhält sich in dieser Hinsicht wie jedes andere Protoplasma. Die Faserstoffgerinnung ist also eine Zellenfunktion. v. SAMSON u. NAUCK zeigten, daſs die N-haltigen Derivate der Eiweiſskörper (Glykokoll, Taurin, Leucin, Tyrosin u. a.), in filtriertes Pferdeblutplasma gebracht, ebenso wirken, wie die Zellen selbst. Vf. fügt nun hinzu, daſs man den gereinigten Zellen die in dieser Hinsicht wirksamen Stoffe mit A. vollständig entziehen kann. Das alkohol. Extrakt enthält ein Gemenge von Substanzen, von welchen der kleinere Teil auch in W. l. ist. Sowohl die in W. l. als die darin unl. Bestandteile dieses Extraktes bedingen im filtrierten Pferdeblutplasma die Entstehung von Fibrinferment, fraglich aber ist es, ob bei dieser Rk. sie selbst oder irgend ein anderer Bestandteil des Plasma die unmittelbare Fermentquelle darstellen. Die diesbezüglichen Verss. des Vf's. sind mit roten und farblosen Blutkörperchen, Lymphdrüsenzellen, Milzzellen, Leberzellen u. Froschmuskeln angestellt worden. Der nach erschöpfender Extraktion mit A. zurückbleibende Zellenrückstand unterdrückt die Fermententwicklung in filtriertem Plasma, wirkt also absolut gerinnungshemmend, ebenso das Wasserextrakt dieses Rückstandes. Der in dieser Hinsicht wirksame, höchst komplizierte Zellenbestandteil, welchen Vf. *Cytoglobin* nennt, liefert bei seiner Zers. einen Eiweiſskörper, welchen Verf. als *Präglobulin* bezeichnet. Die durch Cytoglobinzusatz zum filtrierten Blutsplasma bewirkte Gerinnungshemmung wird durch Hinzufügung jener alkohol. Extraktivstoffe wieder aufgehoben, ebenso wirkt ein Zellenzusatz. Auch der flüssige Zustand des Blutes im Organismus ist demnach eine Zellenfunktion. Innerhalb des lebenden Körpers überwiegt die gerinnungshemmende Leistung der Zellen, auſserhalb die gerinnungsbefördernde. Was im Körper die Gerinnung hemmt, giebt

aufserhalb desselben das Material zur Faserstoffbildung ab. Ruft man nach stattgehabtem Cytoglobinzusatz zu filtriertem Plasma durch genügenden Zusatz von Extraktivstoffen die Gerinnung wieder hervor, so steigt das Fibrinprozent auf mehr als das Doppelte des sich selbst überlassenen filtrierten Plasma's an. Selbstverständlich kann umgekehrt die Wirkung der alkohol. Extraktivstoffe durch einen darauffolgenden, genügend grofsen Cytoglobinzusatz wieder aufgehoben u. ein völlig gerinnungsunfähiges Plasma hergestellt werden. Nachweislich entsteht aus dem Cytoglobin das Paraglobulin, auch die fibrinogene Substanz steht in genetischer Beziehung zum Cytoglobin. Aus der filtrierten, also zellenfreien Blutflüssigkeit erhält man vor der Gerinnung, nach stattgehabter Erschöpfung mit A. ein gerinnungshemmendes Wasserextrakt, nach der Gerinnung, wie benannt, ein gerinnungsbeförderndes.

Die Faserstoffgerinnung stellt sich dar als der aufserhalb des Körpers stattfindende Abschlufs eines Chemismus im Blute, welcher im Körper stets wieder von vorn anfängt u. nie sein Ende erreicht, weil die durch den Wiederbeginn gesetzte Erneuerung des Blutes den Eintritt der Endstadien des Prozesses nicht zuläfst. Die Globuline sind das Organeiweifs der Stoffwechselphysiologen und der Faserstoff ist ein Derivat sämtlicher Zellen des Körpers, er ist amorph ausgeschiedene Zellsubstanz. Der Name Cytoglobin umfafst eine Gruppe von Stoffen, deren Eigenschaften und Wirkungen je nach ihrer Herkunft quantitativ variieren. Bei weitem am wenigsten Cytoglobin enthalten die roten Blutkörperchen. (CPh. **4**. 257 bis 259. 2/8.) SACHSSE.

Augustin Letellier, *Untersuchungen über den durch Purpura lapillus bereiteten Purpur*. Wenn in den Querbinden von Purpura lapillus die rote Färbung auftritt, verbreitet sich ein fauliger Geruch; derselbe Geruch tritt aber auch auf, wenn man Licht auf die aus den Querstreifen extrahierten krystallisierten Körper fallen läfst. Es ergiebt sich daraus, dafs der Geruch nicht von Fäulnis der Querstreifen herrührt, sondern von einer durch das Licht hervorgerufenen chemischen Umsetzung in den den Purpur bildenden Stoffen. Die mit Ä. aus den belichteten Querstreifen ausgezogene Substanz enthält Schwefel u. l. sich in rauchender H_2SO_4 mit Rosafärbung auf. Dies, sowie die Art des Geruches deuten auf Allylsulfid. Auch die Ggw. von Cyaniden oder Sulfocyaniden in dem äther. Extrakt wurde nachgewiesen, da derselbe, ohne NH_3 oder dessen Salze zu enthalten, mit alkoh. Kalilauge erhitzt, NH_3 entwickelt u., mit altem Schwefelammon gekocht, Rhodanammon abgiebt. (Cr. **111**. 307—9.) BODLÄNDER.

A. Pappel u. **H. Droop Richmond**, *Die Milch der Büffelkuh*. Über Büffelmilch liegen zur Zeit nur die Analysen von STROHMER (**88**. 478) vor. Vff. untersuchten die Milch der ägyptischen Büffelkuh u. fanden:

Wasser	Fett	Zucker	Caseïn	Albumin	Salze	N-haltige Basen	$D^{15.5}$
84,10	5,56	5,41	3,26	0,60	1,03	0,09	1,0354
			festes Nichtfett 10,34%				

Das *Fett* enthält 0,05% Schwefel u. 0,01% Phosphor, u. es ist noch nicht ermittelt, in welcher Verbindungsform beide Elemente vorhanden sind; von dem Fette der Kuhmilch unterscheidet es sich hierdurch, durch die Anwesenheit von viel in W. l. nicht flüchtigen Fettsäuren (l. Fettsäuren 6,09%, flüchtige Fettsäuren 5,0%, beide als Buttersäure berechnet), durch die Ggw. von Fettsäuren, welche Bleisalze geben, die in Ä. l. sind, aber nicht zur Oleïnsäurereihe gehören, u. durch das Verhältnis 4:1 zwischen Buttersäure u. Capronsäure, während es bei Kuhmilch 2:1 ist. Zur Darst. des *Zuckers* wurde die Milch mit saurem Quecksilbernitrat gefällt, das Filtrat wurde durch Natriumcarbonat neutralisiert u. filtriert; der Rückstand wurde auf *Citronensäure* (0,3% sind in der Milch enthalten) verarbeitet, die Fl. enthielt den

Zucker. Derselbe hat α_D 48,6—48,7° u. ist nicht identisch mit dem der Kuhmilch; die Vff. nennen ihn nach dem Khedive von Ägypten „*Tevfikose*". Die *Albuminoide* unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Kuhmilch. Die Berechnung der *Salze* erfolgte durch Aschenbestimmung, Abzug des aus den Eiweifskörpern entstandenen Phosphorsäureanhydrids u. Vermehrung um den Betrag des Citronensäureanhydrids. Aus der Untersuchung ergiebt sich, dafs auch, abgesehen von dem hohen Fettgehalte u. dem moschusartigen Geruche der Büffelmilch dieselbe sich durch ihre übrigen Bestandteile qualitativ u. quantitativ von Kuhmilch wesentlich unterscheidet. (JCh. **57**. 754—60. Kairo. Khedivisches Lab.) BODLÄNDER.

Georges Doux, *Über die Abscheidung von Kaliumjodid im Harn.* Vf. hatte Gelegenheit, in einer grofsen Anzahl von Harnen solcher Kranken, welche Jodkalium erhalten hatten, das Jod zu bestimmen, u. fand die Menge stets geringer, als der Zuführung des Jodkaliums entsprach. Vf. hat Verss. an sich selbst angestellt, um diese Frage zu verfolgen. Er nahm täglich 20 Tage hintereinander 6 g Jodkalium, im ganzen 120 g, u. fand nur in Sa. 106 g KJ im Harn wieder. Während der ganzen Dauer der Verss., nach dem zweiten Tage, war die Menge des eliminierten Jodkaliums fast eine konstante, u. auch die Harnstoffmenge, welche normal 31—34 g pro Tag betrug, war ca. um $^1/_5$ verringert. 13 Minuten nach der Einnahme der 3 g betragenden Einzeldosis erschien die erste Jodreaktion im Harn u. hörte nach 75 Stunden ganz auf. Zur Bestimmung des Jods wurden 100 ccm Harn mit 5 g KNO_3 eingedampft, verascht u. nach der Methode PERSONNE titriert. Die bei der Veraschung in Jodat übergeführte Jodmenge ist sehr gering u. fast immer eine konstante. (JPCh. [5.] **22**. 106—9. 1/8. Paris.) PROSKAUER.

O. Nasse, *Über Fermentationsvorgänge in den Organen des Tierkörpers.* Durch Chlf. wurden die organisierten Fermente getötet, während dadurch die l. Fermente, Enzyme, in ihrer Wirksamkeit nicht beeinträchtigt worden waren. In W. verteilter, mit Chlf. versetzter Leberbrei wurde sich selbst überlassen; es trat dann eine Verzuckerung des im Brei enthaltenen Glykogens ein. Sogar noch als solches zugesetztes Glykogen wurde verzuckert; ebenso verhält es sich mit dem Muskelbrei. Um den Einwand auszuschliefsen, es möchte durch das Chlf. noch nicht alles Protoplasma unwirksam gemacht sein, wurden Wasserextrakte aus Leber u. Muskeln mit Chlf. versetzt. Auch in diesen trat vollständige Verzuckerung des Glykogens ein. Ebenso wurde die durch diastatische Fermente kaum angreifbare Maltose von diesen Auszügen in Traubenzucker übergeführt, nicht aber Rohrzucker u. Inulin. An Organen, welche in Chlf.-W. verteilt sind, wie in den mit Chlf.-W. versetzten Wasserauszügen der Organe tritt Säurebild. auf, als deren Ursache wohl ebenfalls ein Enzym anzusprechen ist. Bei dieser Säurebild. wird ein Teil der Eiweifskörper unl. Im Filtrate von der Eiweifsfällung geht, bei Körpertemperatur schneller, langsamer bei Zimmertemperatur, die Säuerung u. damit auch die Ausfällung der Eiweifskörper weiter. Mit letzteren wurden auch die Fermente niedergerissen u. unwirksam. (Biol. **10**. Nr. 3; Cm. **28**. 581. 2/8.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über Autodigestion der Organe.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Verss. über die Fermentationen, welche in Bierhefe u. tierischen Organen eintreten (**89**. I. 591; II. 259), wenn man dieselben, durch Aufbewahren in Chlf.-W. vor Fäulnis geschützt, digeriert. Alle Verss. sind Doppelverss., bestehend aus einem „Hauptversuche" u. einem „Kontrollversuche". In ersterem wurden die frischen, dem eben getöteten Tiere entnommenen Organe, resp. die Hefe direkt mit Chlf.-W. digeriert, im Kontrollversuche genau dieselbe Quantität des Organbreies, nachdem vorher die in ihm enthaltenen Fermente durch Erhitzen abgetötet worden waren. Die zerkleinerten Organe wurden eine bestimmte Zeit hindurch — meist 60—70 Stdn. — bei 40° digeriert, dann die ganze Masse koliert, resp. filtriert. In der Fl. fanden sich

alsdann diejenigen Prodd. vor, welche während der Erwärmung aus den Organen extrahiert, resp. in ihnen gebildet waren. Der Kontrollversuch zeigt die Einw. des W. allein, der Hauptversuch die Summe der Einw. des W. u. der Fermentation. Aus dem Vergleiche beider ergeben sich die Wirkk. der Fermentation allein. Ein Vers. zeigte, welche erhebliche Menge aller Bestandteile der Hefe bei der Digestion durch die in der Hefe enthaltenen Fermente in Lsg. übergeführt werden. Aus 1000 g Hefe gingen in Lsg.: Kontrollversuch: 37,21 g organ. Substanz, 13,61 g Asche u. 3,33 g N; beim Hauptversuche: 126,5 g organische Substanz, 18,3 g Asche u. 15,49 g N. In 1000 g Hefe waren enthalten: 249,87 g organ. Subst., 24,14 g Asche u. 21,69 g N. Es ist also mehr als die Hälfte der Hefe im Hauptversuche in Lsg. gegangen, und zwar größtenteils durch die Wirk. des Fermentes allein, vom N sogar $^3/_4$. Die Beobachtungen an tierischen Organen ergaben zwar nicht so hohe, aber analoge Resultate. Bei der Digestion von Leber geht im Hauptversuche erheblich mehr organ. Substanz in Lsg., als im Kontrollversuche, die Fl. enthält im ersteren mehr P_2O_5. Das Hypoxanthin wird aus der latenten in die manifeste Form übergeführt, während das Nucleïn selbst durch die Wirk. des W. allein, auch ohne Ferment, nahezu vollständig gespalten wurde. Bei der Digestion bildet sich durch Fermentwirk. Leucin u. Tyrosin, dagegen keine in W. u. Ä. l. Säuren (flüchtige Fett-, Milch- u. Bernsteinsäure). Auf dieses letztere Resultat legt Vf. besonderen Wert. In einem Vers. mit Leber wurde noch konstatiert, daſs die Umwandlung des Glykogens in Zucker bei der Digestion ungestört vor sich geht, u. so die Angabe von Dastre widerlegt, wonach diese Umwandlung von dem Protoplasma der Leber abhängt. Zu ähnlichen Resultaten führten auch die Verss. mit Muskelfleisch. Die bei der Autodigestion eintretende Fermentwirk. muſs man als eine Wirk. eines l. Fermentes auffassen, in Übereinstimmung mit der Ansicht Nasse's.

Da sich im Hauptversuche aus Muskeln keine Milchsäure gebildet hatte, so glaubt Vf., daſs die übliche Anschauung über die Bild. der Milchsäure „bei der Totenstarre" eine irrige sei, daſs der Muskel nicht Milchsäure bildet, weil er abstirbt, sondern weil er lebt, u. sie nur so lange bilde, als er lebt, daſs die Milchsäurebild. Protoplasmawirk. sei u. darum hier fehle. Diese Fermentationen fänden auch während des Lebens in den Geweben statt u. dienen dazu, das abgestorbene Protoplasmaeiweiſs beweglich zu machen, u. die Spaltungsprodd. dem Kreislaufe zuzuführen. (Z. klin. Med. 1890. 77. Suppl.-Jubelband; VBP. 1889/90. Nr. 12; Cm. **28**. 581—82. 2/8.) Prosk.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Märker, *Zur Bereitung von Jodoformgaze.* Als Imprägnierflüssigkeit einer 20%igen Jodoformgaze verwendet Vf. folgende: 10 m (ca. 200 g) Verbandmull wurden in einer geräumigen irdenen Pfanne oder in einem anderen geeigneten Gefäſse mit der Lsg. durchwalkt u. dann sogleich, unter Vermeidung des Sonnenlichtes, getrocknet. Jodoform, gepulvertes Kolophonium je 10 g, Natriumhyposulfit 0,5 g löse man durch Reiben im Mörser in 1 kg 94%igen A. u. füge der Lsg. am Ende noch 20 g Glycerin hinzu. — Die kleine Menge Natriumhyposulfit ist vollständig indifferent dabei u. soll nur frei werdendes Jod binden. 10%ige Watte läſst sich in derselben Weise unter Weglassung des Kolophoniums darstellen. Der schwach gestärkte Mull ist vor der Imprägnierung mit h. W. auszuwaschen. (PZtg. **35**. 401.) Hefelm.

A. Donner, *Orexin.* Über die physiologischen Eigenschaften des Orexins oder Phenyldihydrochinazolins hat bereits Pentzoldt (**90**. I. 648) berichtet. Vf. erörtert die Widmann'sche Nomenklatur, nach der das Orexin das Phenyldihydrophenmiazin ist, u. die Darst. der Verb. (**89**. II. 977). Das Orexin krystall. mit 2 Mol W., schm. im wasserfreien Zustande bei 221°, bei 80°, wenn es krystallwasserhaltig ist. Es

verliert schon beim Liegen an der Luft an W., und dürfte es sich daher im Interesse einer genaueren Dosierung empfehlen, statt des kryst. das wasserfreie Salz zu verwenden. Das Präparat l. sich in 13 Tln. W., sowie in A., ist unl. in Ä. In der wss. Lsg. erzeugt Quecksilberchlorid einen weifsen, Kaliumdichromat einen gelben, beim Stehen an der Luft sich nicht verändernden Nd. $KMnO_4$ wird durch dieselbe bereits in der Kälte reduziert, Bromlsg. unter Bildung eines gelblichen amorphen Nd. entfärbt. Erhitzt man ein Gemisch von Orexin mit Zinkstaub, so tritt ein starker carbylaminartiger Geruch auf. Behandelt man darauf das Gemisch mit HCl, so nimmt das Filtrat auf Chlorkalkzusatz eine blaue Farbe an. Auf Platinblech verbrennt die Verb., ohne einen Rückstand zu hinterlassen. (PZtg. **35**. 418—19. 5/I. Ludwigshafen.) PROSKAUER.

Gustav Guldberg, *Oleum physeteris s. chaenoceti* (Entenwalöl, Döglingöl, Bottlenosenöl, l'huile de l'Hyperooden). Vf. empfiehlt das Döglingöl an Stelle anderer Öle für therapeutische Zwecke; es kann mit Chlf., Carbolsäure, Salicylsäure, Quecksilber etc. in Linimenten u. in Salbenform verwendet werden.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Döglingöles, welches vom Entenwal herstammt, verglichen mit denen des Spermacetöles, sind nach A. H. ALLEN folgende:

D^{15}_5.	Döglingöl 0,8763	Spermacetöl 0,8778
Entflammungstemperatur	264°	260°
Viscosität	141 Sek.	137 Sek.
Spermylalkohol (der Teil des Öles, welcher nicht verseifbar ist	39,76%	40,50%
D. des Spermylalkohols	9,8363	0,8307.

Von Ölsäuren enthält das Oleum chaenoceti Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, u. die Physetölsäure, $C_{16}H_{30}O_2$; die Existenz der darin vermuteten Döglingsäure ($C_{19}H_{36}O_2$) ist noch zweifelhaft. — Nach J. SELL besitzt das reine Döglingöl eine D^{15}. 0,880; bei 5° wird es dickflüssig. 100 Tle. sd. A. (0,812) l. 40 Tle. des Öles auf, diese Lsg. wird bei 50° trübe. Aufser dem Spermacet enthält das Döglingöl noch andere Glyceride u. Ätherarten höherer Fettalkohole und ist wenig verseifbar. Von Cetaceum enthält das Öl 1—3%. Die Penetrationsfähigkeit des Döglingöles in die Haut ist viel gröfser als diejenige des Olivenöles. (MD. **10**. 437—43. [11/4.] Christiania.) PROSKAUER.

C. Engler, *Die Teerölseifenlösungen u. das Lysol, ein neues Desinfiziens.* Unter den zahlreichen, Teeröl- u. Seifenlsgg. enthaltenden Desinfektionsmitteln müssen unterschieden werden: die Lsgg. der Seifen in den Teerölen u. die Lsgg. der Teeröle in den Seifen. Die ersteren bilden beim Verdünnen mit W. Emulsionen, die letzteren lassen sich dagegen mit beliebigen Mengen W. versetzen, ohne dafs Ausscheidungen stattfinden. Den Lsgg. von Seifen in KW-stoffölen (Petroleum, Teerölen etc.) wird nämlich durch Zusatz von W. die Seife entzogen u. so eine Fl. gebildet, in der sich vermöge ihrer Konsistenz u. ihrer D. die fein ausgeschiedenen Öle nur schwer u. langsam zu Tröpfchen vereinigen. Die Löslichkeit der Metalle in KW-stoffen, über welche Vf. früher in Gemeinschaft mit KNEIS (**87**. 292) gearbeitet hat, beruht auf der Bildung einer Seife unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes u. der Lsg. der Seife in den KW-stoffen. Neuere Verss. haben u. a. ergeben, dafs besonders das Bleioxyd eine starke Löslichkei tin den über 250° sd. Anteilen des Elsässer Erdöles besitzt. Diese Fraktionen werden gewöhnlich als Ölsäure bezeichnet. Damit in Vergleich wurde die von 150—250° sd. Fraktion desselben Öls unters. Sehr oft werden die Petroleumfraktionen durch Aufnahme von Seifen gallertartig, fast fest (z. B. ist das sogen. „feste Petroleum" ein mit Aluminium- und Magnesiumseife etc. verfestetes Erdöl).

Das W. DAMANN'sche Patent (Nr. 52 129) veranlafste den Verf., sich mit den sgg. von KW-stoffölen u. Phenolen (Teerölen) in Seifen zu beschäftigen u. die Angaben der Patentschrift zu prüfen. Zur Lsg. kamen verschiedene fette Öle, auch Tran u. Harz mit Teerölen (rohe Carbolsäure) etc. (vgl. hierzu NOCHT (90. I. 412) Natronlauge u. A. Die Lsgg. waren braungelb bis dunkelbraun gefärbt und beim Verdünnen mit W. bildeten sie durchweg klare durchsichtige Fll. Die Phenole scheinen in diesen Lsgg. nur in freiem Zustande vorhanden zu sein und nicht an das Alkali gebunden, da einmal die Menge des Alkalis gerade ausreicht, das betreffende fette Öl zu verseifen und die gel. Teeröle durch einfache Destillation wiedergewonnen werden konnten.

Das *Lysol*, welches nach SCHOTTELIUS ein vorzügliches Desinfiziens ist (MMW. 890 Nr. 20), gehört in die Kategorie der Lsgg. von Teeröl in Seife. Die beiden Lysolsorten II u. III, mit denen der Genannte seine Verss. ausgeführt hat, ebenso ein „Lysolum purum", sind vom Vf. unters. worden u. ergaben.

	Asche (K_2CO_3)	Öliges Rohdestillat bis 225°	Phenole (Kresole)	Neutr. KW-stoffe (Differenz)
Lysol II . . .	5,91%	46,8%	44,1%	2,7%
Lysol III . .	6,29%	50,8%	46,2%	4,6%
Lysolum purum	6,52%	51,0%	47,4%	3,6%

Ein entschiedener Vorzug des Lysols ist es, dafs die in demselben enthaltenen Phenole fast vollständig zwischen 187 u. 200° übergehen, daher aus den stark desinfizierenden Kresolen bestehen, dafs ferner das Prod. in W. l. ist. Vor den Kresolschwefelsäuremischungen hat das Lysol voraus, dafs es das Kresol in einer neutralen Lsg. enthält. Das Präparat sieht aus allen diesen Gründen einer vielseitigen Anwendung entgegen, u. betont Vf. auch seine etwaige Verwendbarkeit zur Vertilgung von Pflanzenparasiten, wie z. B. der Philoxera. (PCH. 31. 449—54. 31/7.) PROSK.

E. Bosetti, *Hydrargyrum oxydatum rubrum präcipitatum.* VIELHABER (89. I. 412) machte auf Verunreinigung des roten HgO durch Hg aufmerksam und JEHN (89. I. 618) erklärte diese Verunreinigung für eine fast allgemeine u. legte dar, dafs mit einem Verfahren zur Umwandlung der gelben in die rote Modifikation jene Verunreinigung beseitigt werden könne. FELS bezeichnete (ApZ. 1890. 9) VIELHABER's und JEHN's Beobachtungen als irrtümliche. Verf. erhielt rotes HgO durch Zusatz von h. BaO_2H_2-Lsg. zu h. $HgCl_2$-Lsg. und Auswaschen des Nd. mit h. W. Ein feurig rotes HgO entsteht, wenn man in die sd., konz. (1 : 4) $HgCl_2$-Lsg. h., ebenso konz. BaO_2H_2-Lsg., anfangs in gröfserer Menge, später tropfenweise nur so lange zufliefsen läfst, bis der zuerst entstehende dunkelbraune Nd. in Hochrot überzugehen beginnt, dann mit sd. W. verd. u. auswäscht. Der Nd. ist Cl-frei. Aus verd. Lsg. (1 : 20) kalt gefällt, erscheint das HgO gelb, aus derselben Lsg. heifs gefällt rot. Verwendet man heifs dargestellte, aber abgekühlte $HgCl_2$-Lsg. (1 : 10) u. BaO_2H_2 u. setzt sofort nach dem Mischen viel h. W. hinzu, so entsteht das rote Oxyd, verd. man aber mit k. W., so erhält man die gelbe Modifikation; im Augenblicke des Entstehens ist das Oxyd also noch fähig, in beide Formen überzugehen. Hochorangefarbiges HgO gewinnt man, wenn man die sd., konz. (1 : 4) $HgCl_2$-Lsg. mit NaOH-Lsg., wie beschrieben, unter Vermeidung eines Überschusses der letzteren versetzt u. den entstandenen Nd. mit sd. W. behandelt. Die auf nassem Wege dargestellten roten Oxyde verhielten sich bei der REUTER'schen Oxalsäureprobe wie das auf trockenem Wege bereitete. Die mit BaO_2H_2 dargestellten roten Oxyde enthielten sämtlich eingeschlossenes BaO_2H_2 u. dürften deshalb für medizinische Zwecke nicht verwendbar sein. (PZtg. 35. 471—72. Helfenberg.) HEFELMANN.

E. Bosetti, *Hydrargyrum oxydatum rubrum präcipitatum.* Vf. berichtigt einen Satz in seiner letzten Mitteilung (vorst. Ref.) wie folgt: Wurde die nach den An-

gaben REUTER's ausgeführte Prüfung in der Weise erweitert, dafs die Beobachtungszeit auf 12 Stunden ausgedehnt wurde, so zeigte das HgO keine Veränderung, dagegen ergab die vom Oxyde abfiltrierte Oxalsäurelsg. beim Versetzen mit H_2S-Wasser nach mäfsigem Verdünnen eine ganz winzige Färbung, ein Beweis, dafs einerseits Hg-Oxalat in geringer Menge in W. l. ist, andererseits, dafs sich das Oxyd nicht völlig indifferent gegen Oxalsäure verhält. (PZtg. **35**. 479. Helfenberg.) HEFELM.

—**sch**, *Über die Kontrolle des Pyoktanins (Methylviolett)* (vergl. **90**. II. 158). Der anonyme Verf. behandelt die Kontrolle des Methylvioletts. Unter den Methylvioletten sind das Tetra-, Penta- u. Hexamethylviolett wohl definierte Verbb., welche sich durch ihr Verhalten zu k. HCl sehr leicht von einander unterscheiden lassen. Verf. bespricht die Reindarst. u. fordert die Fabrik von E. MERCK auf, anzugeben, welche Verb. sie eigentlich garantiert. (DCh. **5**. 242. 29/7.) PROSKAUER.

O. Oesterle, *Anilinfarbstoffe als Antiseptica.* J. STILLING hat in seiner bekannten Schrift „Anilinfarbstoffe als Antiseptica u. ihre Anwendung in der Praxis" die Verwendung eines sogen. Methylvioletts unter dem Namen „*Pyoktanin*" als antiseptisches Mittel empfohlen. E. MERCK in Darmstadt hat auf STILLING's Veranlassung hin ein *Pyoktaninum caeruleum* und ein *P. aureum* dargestellt, welche in folgenden Formen Verwendung finden: 1. In Substanz, bei gröfseren Wunden und Geschwürflächen; 2. in Form grofser Stifte, zur Sterilisation frischer Wunden; bei kleineren eiternden Wunden und Geschwüren, kleineren Brandwunden etc.; 3. als kleine Stifte, in der Augenheilkunde; 4. als 2%iges Streupulver, bei nässenden Ekzemen und in der Augenheilkunde; 5. als 2%ige Salbe; 6. als Lsgg., in der Stärke von 1 : 1000 bis 1 : 100; 7. als *Pyoktanin*. Verbandstoff u. antiseptische Pyoktanin-Seide; 8. als Pyoktaninantrophore. — Da als erstes Erfordernis As-Freiheit von den Pyoktaninen gefordert werden mufs und andere Anilinfarbstoffe, welche dieser Anforderung entsprechen, vermutlich auch als Antiseptica verwendbar sind, unters. Vf. eine Reihe von Anilinfarbstoffen des Handels, und zwar nach den FLÜCKIGER'schen Angaben, betr. das GUTZEIT'sche Verfahren. 1. Nach 1 Stunde gaben keine As-Rk.: Pyoktaningelb, Pyoktanin violett, Methylviolett rötlich (Monophenylrosanilin), Methylviolett bläulich (Diphenylrosanilin), Methylorange, Diamantfuchsin OO (Rubin), Reinblau (Triphenylrosanilinsulfür), Malachitgrün, Indulin (Azodiphenylblau), Corallin, Congorot, Phloxin BBN, Chrysoidin, Alkaliblau, Marineblau, Nicolsonsblau, Brillantgrün. 2. Nach 1 Stunde gaben äufserst geringe As-Rk. Rose bengale, Chrysophenin, Vesuvin, Orange. 3. Nach 1 Stunde gab mittelstarke As-Rk., Methylenblau. 4. Nach 40 Minuten gab sehr schwache As-Rk., Metanilgelb, mittelstarke As-Rk. Tropäolin, nach 30 Minuten mittelstarke As-Rk. Bleu de Lyon (Azulin; Triphenylrosanilin). Cerise gab nach 5 Minuten starke As-Rk. Bezüglich der As-Freiheit sind die Farbstoffe der 1. Gruppe daher den Pyoktaninen gleichwertig, besonders die blauen u. gelben Farbstoffe dieser Gruppe wären wegen des niedrigeren Preises jenen vorzuziehen. (SchwW. **28**. 237—41. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

Schlagdenhauffen u. Reeb, *Das giftige Prinzip der Pyrethrumblüten* (vergl. HIRSCHSOHN **90**. I. 972). Nach zahlreichen vergeblichen Verss. gelang es den Vff., den wirksamen Bestandteil des *Insektenpulvers* zu isolieren, indem sie den durch Chlf. bereiteten Extrakt erst mit W. u. darauf fünfmal mit immer konzentrierterem A. behandelten. Die gesammelten alkoh. Lsgg. des Giftes wurden mit Natronlauge neutralisiert u. eingedampft, der Rückstand wurde mit W. aufgenommen u. filtriert, das Filtrat mit Weinsäure vers. u. mit Ä. ausgeschüttelt; dabei ging in den Ä. die „Pyretrotoxinsäure" über, eine grünliche, amorphe M., die sauer reagiert u. in A., Amylalkohol, Ä. u. Chlf. l. ist. Subkutan injiziert, bringt die Säure erst ein Erregungs- u. dann ein Lähmungsstadium hervor; letzteres ergreift vornehmlich die

hinteren Extremitäten. Bei gröfseren tödlichen Gaben werden auch Atmung u. Blutkreislauf angegriffen. (Journ. d. Pharm. von Elsafs-Lothr. Juni 1890. PTr. [3.] **1048**. 63.) BODLÄNDER.

Schneegans, *Über den Riechstoff der Samen von Cynorrhodon.* Eine Abkochung von Körnern der Rosa canina riecht nach Vanillin. Verf. hat auf folgende Weise diese Verb. daraus isoliert. Die pulverisierten Samen wurden mit Ä. extrahiert, u. der Auszug, nachdem ein Teil des Ä. abdestiliert ist, mit einer Lsg. von Natriumdisulfit geschüttelt. Die wss. Lsg. wird mit Ä. mehrere Male behandelt, um das Fett zu entfernen, mit verd. H_2SO_4 vers., die SO_2 durch einen Luftstrom vertrieben u. von neuem mit Ä. ausgeschüttelt. Letzterer entzieht ein braunes Öl, welches nach einigen Tagen Krystalle von Vanillin ausscheidet. Verf. erhielt ca. 0,1‰ Vanillin. (J. Pharm. Elsass-Lothr. 1890. 97; JPCh. [5.] 22. 115. 1/8.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

W. Leybold, *Beiträge zur technischen Gasanalyse.* Anschliefsend an frühere Mitteilungen (**90**. II. 77) läfst Vf. bildliche Darstellungen folgen. 1. sechs Wassergasanalysen, deren Proben aus einem STRONG'schen Wassergasofen stammen, welcher mit Saarcoke geheizt, in elf Arbeitsstunden etwa 1000 cbm Gas liefert. Dieselben sind nach beendetem Weifsblasen des Generators während des 10 Stunden dauernden Gasblasens entnommen, und zwar von zwei zu zwei Minuten, hinter der Vorlage kurz vor Eintritt in die Reinigerkästen. Die Darst. zeigt, wie mit abnehmender Ofentemperatur das Vol. der brennbaren Gase, H, CO und CH_4, sinkt, während die nicht brennbaren Gase erheblich zunehmen. Im Verlaufe des Heizens nimmt also der Gehalt der erzeugten Gase an H zu und sinkt an CO, während die unzers. CO_2 wächst; CH_4 bleibt stets ziemlich gleich. In Einzelgasproben war O nicht enthalten. 2. drei Leuchtgasanalysen, deren Proben derselben, aber bei verschiedener Ofentemperatur vergasten Kohle entstammen. Mit steigender Leuchtkraft des Gases nimmt H ab, CH_4, schwere KW-stoffe., die lichtgebenden Bestandteile dagegen nehmen zu, während sich die übrigen Bestandteile in ihrem Vol.-Verhältnis nicht ändern. (Gas. **33**. 383—84. Frankfurt a. M.) HEFELMANN.

Hans Aronson, *Über die Anwendung des Galleïns zur Färbung des Zentralnervensystems.* Bei Anwendung des Galleïns werden am besten die Organe in MÜLLER'scher Lsg. gehärtet u. dann in EHRLICH'sche Fl. übertragen. Bei Organen, die aus MÜLLER'scher Lsg. kommen, erhält man schönere Bilder, sobald man sie in Kupferacetatlsg. bringt. Nach dieser Vorbehandlung gelangen die Schnitte bei gewöhnlicher Temperatur auf längere Zeit, bei Brüttemperatur auf 1—3 Stunden in folgende Galleïnlsg.: Galleïnpaste 3—4 ccm, A. 20 ccm, Aqua destill. 100 ccm und konz. Na_2CO_3-Lsg. Gutt. III. Zur Differenzierung werden oxydierende Fll. verwendet: Ferricyankaliumlsg., $KMnO_4$-Lsg.; dem Vf. bewährte sich auch Chlorkalk. Die Schnitte nehmen ein braunschwarzes Aussehen an, ähnlich den mit Hämatoxylin gefärbten. Der eigentliche rote Farbenton tritt erst nach Behandlung mit Alkalien hervor (Li_2CO_3 oder Na_2CO_3-Lsg.). Die weitere Behandlung ist dann die gewöhnliche. Die Nervenfasern erscheinen rot, die Ganglienzellen u. die Glia leicht gelbbräunlich bei $K_6Fe_2Cy_{12}$, fast farblos nach Differenzierung mit $KMnO_4$ oder Chlorkalk. Auf den mit Galleïn rot gefärbten Fasern haften bas. Farbstoffe, denen das saure Galleïn als Beize dient, sehr fest. Man kann so das Rot durch Methylenblaulsg. in Blau überführen. (Cm. **28**. 577—79. 593—98. 9/8.) PROSKAUER.

E. v. Meyer, *Über eine Fehlerquelle bei Schwefelsäurebestimmungen.* Infolge bei Schwefelbestimmungen in Braunkohlen sehr widersprechend ausgefallener Resultate wurde vermutet, dafs aus dem Leuchtgase, welches nie absolut schwefelfrei ist,

nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelsäure dem W. zugeführt werden. Diese Vermutung wurde durch von HOLTZWART u. BECHERT ausgeführte Verss. bestätigt, indem in dem einen Vers. 2 l reinen W. beim Eindampfen (Zeitdauer 6 Stdn.) in einer Porzellanschale auf hohem Wasserbade 0,014 62 g SO_3 aufnahmen, während bei dem zweiten Vers. nach dem Verdampfen (Zeitdauer 12 Stdn.) von 1 l reinen Wassers in einer Platinschale über einer kleinen Bunsenflamme in dem Reste des W. 0,0106 g SO_3 nachgewiesen werden konnte. Es ist daher bei Schwefelbestimmungen, namentlich bei Wasseranalysen, wo grofse Flüssigkeitsmengen abgedampft werden müssen, Vorsicht am Platze. (Jpr. [2.] **42**. 270. 5/8. [Juli.] Leipzig. Chem. Laborat. von Prof. E. v. MEYER.) WACHTER.

G. Lunge, *Zur Reinigung der Schwefelsäure für die Kjeldahl'sche Methode.* Vf. hatte früher (**90**. I. 115) die Angabe von MELDOLA u. MORITZ (**88**. 498), man könne eine NH_3-haltige H_2SO_4 durch Kochen mit KNO_3 für die Verwendung zur KJELDAHL'schen Methode reinigen, als irrtümlich bezeichnet, da vor allem ein Überschufs von N_2O_3 durch Kochen nicht beseitigt werden könne. Da MORITZ neuerdings in einem Vortrage die Meinung des Vf's. als irrtümlich hinstellt, so hat letzterer im Verein mit ZALOZIECKI Verss. angestellt, um zu erfahren, ob vielleicht bei längerem Kochen doch N_2O_3 ausgetrieben werde. Es stellte sich heraus, dafs selbst bei sechsstündigem, vollstem Kochen N_2O_3 nicht ausgetrieben wurde, dafs sich vielmehr die Nitrosylschwefelsäure beim längeren Kochen immer mehr konzentrierte. N_2O_3 kann nur dann unschädlich sein, wenn die zugesetzte Menge von $NaNO_2$ der in der Säure vorhandenen Menge von (NH_4)-Salz genau entspricht. Thatsächlich hatte MORITZ in dem von ihm angeführten Beispiele zufällig gar keinen Überschufs von KNO_3 angewendet, sondern genau die dem NH_4-Salze entsprechende Menge. (ZAng. 1890. 447—48.) HEFELMANN.

L. L. de Koninck u. A. Nihoul, *Jodometrische Bestimmung der Nitrate und Chlorate.* 1. *Nitrate.* Die Bestimmung geschieht auf jodometrischem Wege in derselben Form, welche DE KONINCK (**88**. 1108) zur Bestimmung des disponiblen O in den Manganoxyden angegeben hat, u. gründet sich auf folgende Rk. zwischen HCl u. Nitraten:

$$3HCl + HNO_3 = NO + 2H_2O + 3Cl.$$

Bei richtiger Leitung des Prozesses wird die Bild. von NOCl u. NO_2Cl vermieden. Cl wird nach SCHWARZ-BUNSEN bestimmt, in KJ aufgefangen u. das frei werdende J mit Thiosulfat gemessen. Die Zers. des Nitrates durch HCl erfolgt in dem von DE KONINCK u. A. LECRENIER (l. c.) beschriebenen Apparate zur Bestimmung des verfügbaren O in Peroxyden. In ein Fraktionskölbchen von 30—40 ccm Inhalt wird die Probe mit 2—3 ccm W. für jedes dg eingebracht. Am Halse des Kolbens ist durch einen Stopfen ein Rohr eingepafst, dessen inneres ausgezogenes Ende fast bis zur Oberfläche der Fl. reicht. Das obere Ende der Röhre hat zwei Abzweigungen, welche den Apparat einesteils mit einem HCl-Gasentwickelungsapparate, anderenteils mit einem CO_2-Entwickelungsapparate verbinden. HCl-Gas wird durch Einw. von H_2SO_4 auf NH_4Cl in Stücken (ZA. 1880: 467), CO_2 nach BERNTHSEN (ZA. 1882. 63) aus ausgekochtem weifsem Marmor u. luftfreier verd. HCl dargestellt. Die seitliche Röhre des Fraktionskolbens ist mit zwei VOLHARD'schen Kondensatoren, welche mit KJ-Lsg. beschickt sind, u. einem SCHIFF'schen Azotometer zum Auffangen des bei der Rk. entwickelten NO verbunden. Man vertreibt zunächst die Luft vollkommen u. sättigt darauf die Fl. im Kolben mit HCl-Gas. Dadurch wird die zur Einleitung der Rk. genügende Hitze erzeugt. Die Fl. wird gelb u. Gasblasen entweichen. Man unterhält während der Entwickelung einen schwachen CO_2-Strom, um Cl auszutreiben u. das Rücktreten der Luft zu verhindern. Ist die Färbung der Oxychloride verschwunden, so erwärmt man bis zum Kochen, bis zum Austreiben von allem Cl.

Zum Auffangen des Cl dient $^1/_{100}$, resp. $^1/_{20}$ oder $^1/_{10}$ Thiosulfatlsg. Bei gröfseren Mengen Nitrat kann man NO im Azotometer über KOH-Lsg. zur Kontrolle auffangen. Von den Vorsichtsmafsregeln, welche die Vff. angeben, ist besonders hervorzuheben, dafs J sofort zu titrieren u. JO_3H-freies KJ in nicht zu grofsem Überschusse anzuwenden ist. 1 ccm Hundertstelnormalthiosulfatlsg. entspricht 0,3364 mg KNO_3, 0,2096 mg HNO_3 u. 0,0467 mg N. Die Vff. empfehlen ihr Verfahren unter andorem auch zur Bestimmung von Nitraten in Wässern, dasselbe ist nicht anwendbar bei Ggw. von Nitriten, Chloraten, Jodaten, Chromaten, Sulfiden u. anderen Reduktionsmitteln. Jodide u. Bromide stören die Rk. nicht; letztere begünstigen dieselbe sogar.

2. *Chlorate.* Das für Nitrate beschriebene Verfahren ist auch für Chlorate anwendbar. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 6Cl.$$

1 ccm Hundertstelnormalthiosulfat entspricht 0,2038 mg $KClO_3$. Das vollständige Austreiben der Luft durch CO_2 ist hier weniger unentbehrlich. (ZAng. 1890. 477 bis 481. Lüttich. Anal. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

W. Leybold, *Cyanbestimmung im Leuchtgase* (vgl. **90**. II. 500). Die angewandte Methode ist folgende: In jede der drei WOULFF'schen Flaschen von 250 ccm wird 20 ccm NaOH-Lsg. (1 : 3), dann im 50 ccm-Cylinder 30 ccm $FeSO_4$-Lsg. (1 : 10) mit 20 ccm NaOH-Lsg. (1 : 3) ausgefällt u. von der Mischung nach dem Umschütteln in die erste Flasche 25 ccm, in die zweite 15 ccm u. in die dritte 10 ccm gegeben. In 1—$1^1/_2$ Stdn. leitet man 100 l Gas durch die drei Flaschen, gieſst den Inhalt der drei Flaschen in einen Kolben zusammen u. kocht, um Rhodanbild. zu vermeiden, nur $^1/_4$ Stde. lang. Man filtriert nach dem Erkalten u. Absitzen in einen 500 ccm-Kolben ab, wäscht aus, bis das Filtrat keine CN-Rk. mehr giebt u. füllt bis zur Marke auf. Bei Bestimmungen vor dem ersten Reiniger nimmt man 100 ccm, nach demselben 200 ccm heraus, säuert die Lsg. mit HCl an u. setzt überschüssiges Fe_2Cl_6 zu. Die Fl. über dem Nd. muſs gelb sein. Man filtriert das Blau durch ein Faltenfilter ab, wäscht wenig aus, bis die ablaufende Fl. nicht mehr gelb ist. Nd. samt Filter giebt man in ein Becherglaschen, fügt etwas W. u. NaOH zu. Das Blau zers. sich rasch; man rührt um, verd. u. filtriert ab, zuerst unter Dekantieren. Das Filter wäscht man bis zum Verschwinden der Ferrocyanreaktion mit h. W. aus, dampft das Filtrat in der Pt-Schale auf 30 ccm ab u. setzt 1 : 10 verd. H_2SO_4 bis zur stark sauren Rk. hinzu. Man dampft ein, zuletzt über freier Flamme u. glüht. Den Rückstand nimmt man mit 100 ccm H_2SO_4 (1 : 10) auf u. wäscht mit 50 ccm W. nach. Man hat schlieſslich in einem 250 ccm-Kolben 150—160 ccm Fl., in dieselbe giebt man 1 ccm $CuSO_4$-Lsg. (1 : 10) u. 10 g reines Zn. Der Kolben wird auf dem sd. Wasserbade 3—4 Stdn. erhitzt u. ist nach dieser Zeit die Rd. des Fe_2O_3 zu FeO sicher vor sich gegangen. Ein herausgenommener Tropfen darf auf Porzellan mit Rhodankalium keine rote Färbung mehr geben. Man filtriert nach dem Abkühlen im k. W. durch ein Filter oder Glaswolle ab, wäscht aus u. verd. auf ca. 400 ccm im Becherglase. Die schlieſsliche Titration geschieht mit Chamäleon. (Gas. **33**. 383 bis 384 u. 427—28. Frankf. a/M.) HEFELMANN.

A. Moullade, *Über eine neue Bestimmungsart des Tannins durch Jod.* Nach der von JEAN 1879 vorgeschlagenen Methode wird Tannin so lange mit gemessenen Jodmengen versetzt, bis sich Stärkepapier durch den Überschuſs des Jodes bläut. Da aber die Verb. des Jodes mit dem Gerbstoffe eine intensiv weinrote Färbung hat, ist die Erkennung der Endreaktion schwer, u. es ist besser, die Fl. mit CS_2 zu versetzen u. so lange Jod zuzufügen, bis dieses bleibend violett oder rosa gefärbt wird. (JPCh. [5.] **22**. 153.) BODLÄNDER.

S. J. Hinsdale, *Kolorimetrische Bestimmung des Morphiums im Laudanum*

und anderen Opiumpräparaten. Man vergleicht die Färbung, die eine morphiumhaltige Lsg. mit einer sehr verd., frisch bereiteten Lsg., die Kaliumferricyanid u. Ferrichlorid enthält, innerhalb 5 Minuten giebt, mit den Färbungen, die durch Lsgg. von bekanntem Morphiumgehalte hervorgerufen werden. Die Präparate dürfen keine Gerbsäure enthalten u. die Färbung mufs sofort beobachtet werden, weil sonst Luft u. Licht allein schon die blaue Färbung bewirken. (ChN. **62**. 77—78.) BODL.

P. Kulisch, *Über die chemische Unterscheidung von Obst- und Traubenweinen* (vergl. **90**. I. 842). Auf Grund seiner Erfahrungen über die Zusammensetzung von Trauben- und Obstweinen bemerkt Vf., dafs das einzige wirklich sichere Unterscheidungsmerkmal die Ggw. der Weinsäure und ihrer Tartrate in Traubenweinen u. das Fehlen derselben in Ostweinen sei. Alle übrigen Unterschiede können als bestätigendes Moment hinzukommen, genügen aber für sich allein wohl nur sehr selten, um ein sicheres Urteil in dieser Richtung zu begründen, zumal in der Praxis meist Gemische von Obst- und Traubenweinen Gegenstand der Begutachtung sein dürften. Dahin gehören folgende Thatsachen: Der Alkoholgehalt der Obstweine ist meist so niedrig, wie bei Traubenweinen in ganz geringen Jahren. Im Verhältnis dazu ist ihr Säuregehalt nicht entsprechend hoch, dagegen der nach Abzug der Säure verbleibende Extraktrest, sowie der Aschengehalt höher, als bei geringeren Traubenweinen. Der N-Gehalt der Äpfelweine ist sehr viel niedriger, als man ihn gewöhnlich bei Traubenweinen beobachtet. Die Asche der ersteren ist an Phosphorsäure ziemlich arm. Diese Angaben gelten natürlich nur dann, wenn reine Obstweine vorliegen; wenn diese mit etwas Traubenwein verschnitten sind, kann man auch aus einem niedrigen Gehalt an Weinstein und freier Weinsäure keinerlei Schlüsse mehr ziehen, da es Traubenweine giebt, die an beiden Substanzen einen sehr geringen Gehalt aufweisen. Nur das vollkommene Fehlen beider kann als beweisend gelten. (Weinb. u. Weinhand. **8**. Nr. 11; VNa. **5**. 55—56.) PROSKAUER.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Prüfung von Ölen, Fetten und verwandten Substanzen.* Im Anschlusse an die früheren Mitteilungen werden weitere Einzelheiten über den Einfluſs der Darstellungsart u. des Alters auf das Verhalten verschiedener trocknender Öle gegen Chlorschwefel u. auf ihre Jodabsorption angegeben. (ChN. **62**. 75.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

Lowthian Bell, *Das Schmelzen der Eisenerze vom chemischen Standpunkte.* Vor der in Nottingham abgehaltenen Generalversammlung der Gesellschaft für chemische Industrie gab Vf. eine Darlegung der im Hohofenbetriebe eingeführten Verbesserungen, der chemischen Ursachen von deren Erfolgen u. der Aussichten, welche weitere Vervollkommnungen auf den eingeschlagenen Wegen darbieten. Es werden Berechnungen angestellt über das günstigste Verhältnis von $CO_2 : CO$ in den Gichtgasen, welches erreichbar ist, u. über die Menge Kohlenstoff, welche theoretisch zur Herstellung von einer Tonne Roheisen aus Clevelanderz nötig ist. Der wirkliche Verbrauch, der bei Anwendung der 48 Fufs hohen Öfen u. kaltem Gebläse den theoretischen weit überstieg, wurde wesentlich eingeschränkt durch Einführung der Öfen von 80 Fufs u. heifses Gebläse. Vf. warnt davor, zu grofse Hoffnungen auf die Einführung noch höherer Öfen, noch heifseren Gebläses u. gebrannten Kalkes an Stelle von Kalkstein zu setzen. (JSI. **9** 691—712. [31/3.*].) BODLÄNDER.

Die Gewinnung *des Aluminiums in Neuhausen-Schaffhausen* (vergl. KOSMANN **90**. II. 178.) Schon vor einigen Jahren wollte die Firma ESCHER-WYSS u. Co. den Rheinfall für die Zwecke der Al-Industrie benutzen. Nach KLEINER-FIERTZ' Vorschlag sollte Kryolith der Einw. des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt werden. Zur

Erzielung einer verhältnismäfsig unbedeutenden Ausbeute wären 15 Turbinen zu je 1000 Pferdekräften, welche insgesamt dem Rheinfall entnommen werden sollten, erforderlich gewesen. Das Unternehmen scheiterte an der Angst, die peinlich gehütete Naturschönheit des Rheinfalls zu zerstören. Die genannte Firma trat darauf mit HÉROULT in Verb., u. im August 1888 setzte die neu gegründete „Schweizerische metallurgische Gesellschaft" eine Al-Anlage von 300 Pferdekräften in Betrieb. Am 12. Nov. 1888 vereinigte sich die Gesellschaft in Zürich mit KILIANI-Berlin zu der „Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft" mit einem Kapital von 10 Mill. Frcs. Die Kraft wird dem Rhein entnommen, u. zwar oberhalb des Rheinfalls, 20 cbm W. pro Sekunde, und da die Höhe 20 m beträgt, entspricht dies einer effektiven Kraft von 4000 Pferden, von welcher vorläufig die Hälfte suspendiert wird. Das Wasserwerk hat vier Jonvalturbinen, zwei von 600 u. eine von 300 Pferdekräften für die Al-Fabrik (u. eine von 400 Pferdekr. für die Waggonfabrik). Mit den drei Turbinen sind oberhalb direkt die Dynamomaschinen gekoppelt (vgl. **90**. II. 178.) Das Magnetfeld der grofsen Maschinen läfst sich mit einem nach innen gezahnten Rade vergleichen u. besitzt 24 Pole, auf welchen die magnetisierende Wicklung direkt aufgeschoben ist. Bei einem Durchmesser von 3600 mm hat das Magnetgestell ein Gew. von 12 000 kg. Die Armatur ist nach dem Trommeltyp Brown gebaut u. besitzt die Eigentümlichkeit, dafs die Drähte nicht auf dem Armatureisen aufliegen, sondern in Öffnungen, die sich dicht an der Peripherie des letzteren befinden, gelagert sind. Die Verb. dieser Drähte mit dem Kollektor wird durch U-förmige, entsprechend gebogene Cu-Lamellen vermittelt. Diese Armatur besitzt 240 Drähte, welche mit einem Kollektor von 120 Lamellen in Verb. stehen; an 24 Stellen wird durch je fünf Bürsten von 50 mm Breite der Strom abgenommen. Je zwölf Bürstenträger sind in Verb. mit einem massiven Cu-Ringe, von welchem direkt der Strom an die Nutzstelle abgegeben wird. Die zwei Ringe jeder Maschine enthalten ca. 3000 kg Cu u. wurden unter Al-Zusatz in Neuhausen gegossen. (SchwW. **28**. 243—48.) HEFELMANN.

C. R. Alder Wright und **C. Thompson**, *Über gewisse ternäre Verbindungen.* Viele Mischungen von 3 Metallen verhalten sich, wenn sie längere Zeit im Schmelzflufs erhalten werden, so dafs zwei von ihnen, A u. B, miteinander nicht mischbar, das dritte dagegen, C, mit jedem der beiden anderen mischbar ist, u. dafs bei einem grofsen Überschufs von C eine einheitliche ternäre Legierung entsteht, unterhalb eines gewissen Gehaltes an C aber sich zwei Schichten von verschiedenem D bilden, deren untere eine gesättigte Lsg. von A in einem Gemisch von B u. C, deren obere eine gesättigte Lsg. von B in einem Gemisch von A und C ist. Die folgenden Kombinationen je dreier Metalle verhalten sich in dieser Weise:

A	Blei	Blei	Blei	Blei	Wismut	Wismut
B	Zink	Zink	Zink	Zink	Zink	Zink
C	Zinn	Silber	Kadmium	Antimon	Zinn	Silber

A	Blei	Blei	Wismut	Wismut
B	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
C	Zinn	Silber	Zinn	Silber.

Die Menge von A, die in B, oder von B, die in A gelöst ist, hängt von der Menge des Metalles C ab, welche zugegen ist. Nur in manchen Fällen scheinen sich chemische Verbb. zwischen einzelnen Metallen zu bilden, so dafs das Verhältnis, in welchem A oder B gelöst sind, nicht direkt mit der Menge von C variiert. So zeigen z. B. die Curven, welche die Verteilung der Metalle in der Kombination Zink, Blei, Silber darstellen, Knickpunkte an Stellen, bei welchen das Verhältnis Ag : Zn den Formeln $AgZn_8$ und Ag_4Zn_5 entspricht. Auch die Natur von C beeinflufst wesentlich das Verhältnis, in welchem A und B in den beiden Schichten enthalten sind; die

Menge des Zinkes, welche in Ggw. eines dritten Metalles von Blei und die Menge des Bleies, welche in demselben Falle von Zink aufgenommen wird, ist gröfser, wenn das dritte Metall Zinn als wenn es Silber ist. Die Temperatur, bei welcher das Gemisch der drei Metalle erhalten wird, ist in einzelnen Fällen von keinem bedeutenden Einflufs; die Untersuchung des Systems Blei, Zink, Zinn bei Temperaturen unterhalb 650° führte die Vff. früher zu der Annahme, dafs gar kein Einflufs der Temperatur bestehe. Untersuchungen anderer Kombinationen und derselben bei 800° bewiesen aber, dafs im allgemeinen Erhöhung der Temperatur die Löslichkeit von A in der Kombination BC und von B in der Kombination AC vermehrt. Das dritte Metall C verteilt sich in den beiden Legierungen in Verhältnissen, die mit der Natur der drei Metalle, mit der Temperatur und mit dem Mengenverhältnis A : B und C : A : B variieren. — Die Einzelheiten werden in betreff der Systeme Blei, Zink, Zinn und Blei, Zink, Silber mitgeteilt. Im ersteren Falle war bei 800° die Zus. der:

unteren Schicht			oberen Schicht		
Zinn	Blei	Zink	Zinn	Blei	Zink
0	98,70	1,30	0	1,57	98,43
7,01	89,87	3,12	9,28	5,39	85,33
12,77	82,98	4,25	16,36	8,00	75,64
19,29	73,17	7,54	21,56	10.04	68,40
22,84	65,80	11,36	23,94	11,39	64,67
27,12	54,98	17,90	26,62	12,13	61,25
29,47	50,07	20,46	28,37	12,95	58,68
31,66	45,74	22,60			

Bei der (für das Zinkentsilberungsverfahren des Bleis wichtigen) Kombination Blei, Zink, Silber ergaben sich nach 24stündigem Erwärmen auf 750—850° die folgenden Zahlen für die Zus. der

% Silber vor der Schmelzung	unteren Schicht			oberen Schicht		
	Silber	Blei	Zink	Silber	Blei	Zink
0	0	98,70	1,30	0	1,57	98,43
5	0,02	98,64	1,34	9,34	2,51	88,15
7,5	0,10	98,38	1,52	15,46	4,63	79,91
10	0,32	97,61	2,07	22,07	6,96	70,97
12,5	0,25	97,08	2,67	22,28	7,56	70,16
15	0,88	96,23	2,89	27,95	6,17	65,88
20	1,12	96,98	1,90	39,49	3,46	57,05
25	1,46	96,58	1,96	41,82	3,90	54,28
27,5	1,60	97,14	1,26	48,11	3,46	48,43
30	2,26	96,46	1,28	48,93	3,82	47,25
35	5,35	93,27	1,38	51,86	4,47	43,67
40	7,78	90,76	1,46	53,98	4,78	41,24
45	9,36	88,62	2,02	61,07	7,23	31,70
50	10,75	86,95	2,30	61,93	10,28	27,79
60				68,89	18,28	12,83

(RSP. **48**. 25—45. [8/5.*].) BODLÄNDER.

E. Laurent, *Über die Bedeutung der Nitrate in der Brauerei.* Die Unterss. von PASTEUR u. DUCLAUX haben gezeigt, dafs, obwohl die N-haltige Nahrung der Hefe in Form von organischen Verbb. am besten zusagt, wie sie im Safte der

Früchte u. in Körnerextrakten vorkommen, die Hefe doch im stande ist, sich in reinen Zuckerlsgg. zu vermehren, welche N-haltige Substanzen enthalten. Vf. stellte Verss. darüber an, welche Klasse der N-haltigen Salze von der Hefe am leichtesten assimiliert werden, u. setzte zu einer Lsg. von 50 g W., 0,75 g Kaliumphosphat, 0,10 g $MgSO_4$ in 1000 g W.: 1. 4,71 g Ammoniumsulfat, 2. 4,71 g Ammoniumphosphat, 3. 7,22 g Kaliumnitrat, 4. 6,07 g Natriumnitrat, 5. 6,07 g Kaliumnitrit. Die Lsgg. wurden mit einer Spur Hefe geimpft. Keine Hefe wurde entwickelt in der KNO_2-Lsg.; letztere schien als Gift zu wirken. Die Hefe zieht NH_4-Salze den Nitraten vor. Die Wertlosigkeit der letzteren zu Hefeernährungszwecken hat nach dem Vf. darin ihren Grund, daſs diese Salze in Nitrite verwandelt werden. Die Nitrite wirken nicht als solche schädlich, sondern nur, wenn daraus die Säure frei gemacht wird. Vf. wies die Rd. von Nitrat zu Nitrit direkt nach. Der Einfluſs der Nitrite auf die Hefe ist abhängig von der Menge der in der Hefe-Fl. anwesenden Säure. Bei Ggw. einer Spur Weinsäure in einer neutralen Zuckerlsg. wirkte schon $^1/_{2000}$ Nitrit giftig. Da die Hefe zumeist in sauren Nährmedien lebt, sind die Nitrite bis zu Mengen von $^1/_{2000}$ herab schädlich. In Gärbottichen ist eine Reduktion der etwa im Brauwasser vorhandenen Nitrate zu Nitrit nach dem Vf. unwahrscheinlich, resp. die Reduktion findet nur in geringem Maſsstabe statt.

Die Nitrate sind nur bei solchen Hefearten als schädlich zu betrachten, welche während der alkoh. Gärung Nitrate reduzieren. Da die Nitrite durch die Säure der Würze zers. werden, so sind diese stets als schädlich zu betrachten und nitrithaltige Brauwässer deshalb zu verwerfen. — WINDISCH wendet als Referent ein, daſs die N_2O_3 nur dann auf die Gärung von nachteiligem Einfluſs sein kann, wenn das N_2O_3-haltige W. nachträglich der Würze im Gärbottich zugefügt würde, da die N_2O_3 durch die reichlich vorhandene Milchsäure freigemacht und beim Hopfenkochen bis auf die letzte Spur ausgetrieben wird. Anders verhält sich nach WINDISCH die Wirkung der N_2O_3 auf den Maischprozeſs, bez. auf die Wirkung der Diastase, worüber noch Vers. fehlen. (WBr. **7**. 785—87.) HEFELMANN.

Notizen.

J. König, *Über Untersuchungen von Preſsfutter.* (Landwirtsch. Ztg. f. Westfalen u. Lippe **47**. 27—28; BIED. **19**. 493.)

H. Rodewald, *Über die Fehler der Reinheitsbestimmungen von Kleesamen, sowie über die Fortpflanzung der Fehler in der Gebrauchswertrechnung.* (LVSt. **37**. 89—105.)

R. T. Hennings, *Fütterungsversuche mit Häringspreſskuchen für Milchkühe.* (Kgl. landbruks akademiens handlingar 1890. 49—55; BIED. 458—61.)

M. v. Pettenkofer, *Über Verunreinigung u. Selbstreinigung der Flüsse.* (Vortrag, gehalten auf der 30. Jahresversamml. d. deutsch. Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in München; Gas **33**. 415—21.)

Einrichtung *und Betrieb von Filteranlagen.* (ZAng. 1890. 423—33.)

F. Köster, *Die städtische Klärbeckenanlage zu Frankfurt a. M.* (PNo. **45**. 145—46.)

V. Budde, *Versuche über die zweckmäſsigste Form der Luftableitung bei der Winterventilation bewohnter Räume.* (ZH. **8**. 507—30. Kopenhagen.)

P. Groth, *Über ein einfacheres Reflexionsgoniometer.* (ZKr. **17**. 396—98. 28/2. München.)

E. A. Wülfing, *Über einen Apparat zur Herstellung von Krystallschliffen in orientierter Lage.* Mit einer Tafel. (ZKr. **17**. 445—59. 3/4. [23/12. 89.] Heidelberg.)

St. Jolles, *Zur Theorie der gebräuchlichsten krystallographischen Abbildungsmethoden.* (ZKr. **18.** 24—30. 1/8. Aachen.)

Th. Haupt, *Das Vorkommen von fossilen Kohlen in Toskana.* (BHZ. **49.** 165 bis 167 u. 191—97.)

F. Herles, *Zur Rübenuntersuchung.* (BöZ. **14.** 427—30.)

Ackermann, *Die Möglichkeit der Regenerierung des Gases im neuen Siemensofen.* (Ö. **38.** 314—17.)

Th. Ganzenmüller, *Die Versuchsstation für Kältemaschinen in München.* (ZBr. **13.** 367—68.)

Th. Andrée, *Der österreichische und bayerische Graphitbergbau.* (BHZ. **49.** 269—70.)

de Launay, *Die Schwefelkieslagerstätten der Provinz Huelva in Spanien.* (BHZ. **49.** 287—88.)

Die Goldgruben *von Carabaya in Peru.* (BHZ. **49.** 294—96.)

E. Homann, *Zur Schlagwetterfrage.* (Ö. 372—73.)

W. Schmidhammer, *Über gleichzeitige Erzeugung von Generator- u. Wassergas.* (St. **10.** 622—24.)

Wandesleben, *Das Vorkommen der oolithischen Eisenerze (Minette) in Lothringen, Luxemburg und dem östlichen Frankreich u. seine Bedeutung für das Eisengewerbe.* (Sonderabdruck aus d. Berichte des IV. Allgemeinen deutschen Bergmannstages zu Halle a. d. S. vom 4.—7. Sept. 89; St. **10.** 677—90.)

Hüttenmännische Notizen *von der Pariser Weltausstellung 1889. Hochofengebläsemaschinen der Gesellschaft Cockerill, Type Seraing Nr. III.* (BHZ. **49.** 240.)

Howell (Brückner), *Verbesserte rotierende Röstöfen.* (BHZ. **49.** 289.)

G. Kroupa, *Der Davis-Colby'sche Schachtofen mit Gasfeuerung. Nach Sterling G. Valentine.* (Transactions of the Americ. Inst. of Mining Engineers 1889; Ö. **38.** 370—72.)

Van Langhenhove, *Anwendung des Ferroaluminiums.* (BHZ. **49.** 296—98.)

A. Ledebur, *Neuere Untersuchungen über die Eigenschaften des Gufseisens.* (St. **10.** 602—4.)

Hochofen *Nr. 4 der Elizawerke bei Pittsburgh.* (St. **10.** 700—1.)

B. F. Fackenthal, *Füllen und Anblasen eines amerikanischen Hochofens.* (St. **10.** 702—7.)

J. Head und **P. Pouff**, *Ein neuer Siemensofen.* (St. **10.** 616—22.)

M. H. Koppmayer, *Vorrichtungen zum Schutze des Puddlers, Schmelzers, Schweifsers etc. gegen die Ofenhitze.* (St. **10.** 613—14.)

M. F. Osmond, *Die kritischen Punkte des Eisens und Stahls.* (Ö. **38.** 317.)

A. Gouvy, *Zur Bestimmung der Härtungstemperaturen.* (St. **10.** 607—11.)

A. Gouvy, *Zur Frage der Darstellung von Thomasstahl höherer Härtegrade.* (St. **10.** 626.)

J. E. Howard, *Eisen und Stahl bei höheren Temperaturen.* (St. **10.** 708—16.)

Die Hochöfen *und Eisen- u. Stahlwerke der Gesellschaft von Denain u. Anzin.* (BHZ. **49.** 293—94.)

Über Aluminium, *dessen Behandlung u. Verwendung.* (ZAng. 1890. 433—36.)

de Launay, *Kupferindustrie Huelva's.* 1. *Natürliche Cementation zu San Domingos.* 2. *Künstliche Cementation.* 3. *Riotintomethode der künstlichen Cementation mit Chloration armer und schmelzungreicher Erze.* (BHZ. **49.** 229—31.)

F. F. Thomas, *Die Aufbereitung der Golderze in Californien und die hierbei verwendeten Wassermotoren.* (BHZ. **49.** 254—55.)

F. W. Lürmann, *Zur Fabrikation von Schlackencement.* (St. **10.** 625—26.)

P. Horsin-Déon, *Kontrollapparate in der Zuckerfabrikation.* (BPar. [3.] **4.** 106 bis 112.)

Schlufs der Redaktion: den 2. Sept. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 13. 24. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Raffaelo Nasini, *Über die Dispersion organischer Verbindungen.* Vorliegende Polemik richtet sich gegen PH. BARBIER u. L. ROUX, die in einer vor kurzem erschienenen Arbeit (**90**. I. 786) verschiedene Thatsachen als neu entdeckt brachten, welche schon von BRÜHL einerseits u. NASINI u. COSTA andererseits vor längerer Zeit u. in mehreren Arbeiten festgestellt waren. (Gz. **20**. 356—61. Juni 1890.) LE BLANC.

E. P. Perman, *Versuche über Dampfdichte.* Die Dampfdichte des *Broms* wurde nach der DUMAS'schen Methode bestimmt, nur mit der Modifikation, daſs die Kugel nicht in einer Fl., sondern in den Dämpfen von A., K. 77,8°, Brombenzol K. 155,5°, Bromnaphtalin, K. 279,5°, Chlorbenzol, K. 132,2°, u. in Luft von 14,7—15° erwärmt wurde. Das Gewicht des Dampfes wurde nicht durch Wägung, sondern titrimetrisch durch Absorption bestimmt, u. mit derselben Füllung wurden mehrere Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Drucken vorgenommen. Innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen war bei verschiedenen Drucken die DD. die für das Molekül Br_2 normale; nur bei niedrigen Drucken zeigte sich in allen Fällen eine Erhöhung, die nicht auf die hierbei gröſseren Versuchsfehler, sondern darauf zurückgeführt werden kann, daſs vielleicht eine dünne Schicht Brom an den Wandungen des Gefäſses fest haftet u. verursacht, daſs mehr Brom in der Kugel bleibt, als dem Drucke entspricht. Für *Jod* gaben einige Verss. bei 132° u. 150 mm die DD. entsprechend dem Molekül J_2. Andere Bestimmungen wurden durch Messungen der Schallgeschwindigkeit nach der KUNDT'schen Methode vollzogen. Hierbei wird eine Röhre mit Joddampf gefüllt, auf ihren Boden wird fein verteilte gefällte SiO_2 gestreut u. die Röhre wird in Erschütterung versetzt; die Erschütterung teilt sich dem Joddampf mit, durch dessen Schwingungen die SiO_2 am Boden zu kleinen Häufchen zusammengeballt wird, aus deren Entfernung voneinander man die Schallgeschwindigkeit u. die DD. des Gases berechnen kann. Die Bestimmungen führten sowohl bei K. von Chlorbenzol, 132,2°, als von Salicylsäuremethyläther, K. 223,5°, zu der für das Molekül J_2 berechneten. Auch nachdem bei letzterer Temperatur 15 Minuten lang die Funken eines Induktionsapparates durch den Joddampf gegangen waren, ergaben sich keine anderen Werte. Die DD. des *Schwefelsäureanhydrids* nach DUMAS' Methode bei 22° u. 22,1—56,7 mm bestimmt, bestätigte die Formel SO_3, die einer 20—21%ig. wss. Lsg. von *Salzsäure* bei Temperaturen von 131—132° u. Drucken von 126,5—773,5 mm ergab, daſs im Dampfe keine Verb. von HCl mit H_2O besteht. (RSP. **48**. 45—59. [8/5.*].) BODLÄNDER.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 21. Abhandl. *Über die Beziehungen der Wärmewerte der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe* (**89**. II. 551. 734; **90**. I. 80.) Obwohl bei einigen isomeren Säuren (Methylmalonsäure u. Bernsteinsäure, Maleïnsäure u. Fumarsäure etc.) Verschiedenheiten der Wärmewerte beobachtet worden sind, so ergab sich doch zwischen dem Wärmewert (A) einer festen zweibasischen Säure u. dem Wärmewert (B) des dazu gehörigen KW-stoffes die einfache Beziehung, daſs die Molekularverbrennungswärmen, auf die Einheit bezogen, sich um eine fast genau gleiche Konstante (c):

$$c = \frac{A}{B} = 0{,}976\,92 \text{ (Mittelwert aus 22 verschiedenen Säuren)}$$

voneinander unterscheiden. — Beispiel aus der Tabelle I:

Malonsäure: $C_3H_4O_4 = CH_4—H_2 + 2COOH$:

A ($C_3H_4O_4$) = 207,3 Cal, B (CH_4) = 211,9 Cal.; B—A = 4,6 Cal.; A:B = 0,9783.

Wird der Molekularwärmewert eines gas- oder dampfförmigen KW-stoffes als Einheit genommen, so ist der der zugehörigen zweibasischen Säure annähernd = 0,976 92, u. umgekehrt, der Wärmewert eines Kohlenwasserstoffes ergiebt sich aus dem der ihm entsprechenden zweibasischen Säure, wenn der Wärmewert derselben durch 0,976 92 dividiert wird. Die absoluten Differenzen zwischen den gefundenen u. berechneten Werten übersteigen in den meisten Fällen wenige Kalorien nicht u. fallen sehr häufig in das Bereich der Beobachtungsfehler. Hierbei zeigt sich die größte Übereinstimmung in den Reihen, welche eine größere Zahl von isomeren Säuren umfassen, so daß die Differenzen der Wärmewerte, welche durch die verschiedene Lagerung der Atome im Molekül bedingt sind, nicht so groß sind, um obige Beziehungen verschwinden zu lassen. Die Differenzen der Wärmewerte zwischen gas- oder dampfförmigen KW-stoffen u. den zugehörigen festen Dicarbonsäuren setzen sich aus dem Energieverluste *(x)* beim Übergange des KW-stoffes aus dem gasigen in den festen Zustand, u. aus der Wärmetönung *(y)* beim Übergange des festen KW-stoffes in die zugehörige Säure zusammen, u. ist daher $x + y = B—A$ (s. o.). Der Wert von x für Bzl., d. h. die Differenz des Wärmewertes des dampfförmigen u. des festen Benzols = 787,5—777,3 = 10,2 Cal., u. findet demnach beim Übergange des Benzoldampfes in festes Bzl. ein Energieverlust von 0,012 95 statt, wenn man den Energievorrat des Benzoldampfes mit 1 bezeichnet. Die Berechnung der Vorgänge bei der Bild. z. B. der o-Phtalsäure aus Benzoldampf geschieht folgendermaßen:

Anfangszustand: Benzoldampf	787,5 Cal.	1,000 00
Endzustand: o-Phtalsäure	771,6 „	0,979 81
Dampf- u. Schmelzwärme (x) des Benzols	10,2 „	0,012 95
Bildungswärme (y) der o-Phtalsäure	5,7 „	0,007 24
		1,000 00.

Die Schmelz- u. Verdampfungswärmen der übrigen Kohlenwasserstoffe sind nicht bekannt; es läßt sich aber die molekulare Schmelz- u. Verdampfungswärme aus derjenigen des Benzols berechnen, wenn man annimmt, daß die Schmelz- u. Verdampfungswärmen der bei gewöhnlicher Temperatur fest angenommenen KW-stoffe für die Gewichtseinheit einander gleich sind. Für Methan ergiebt sich z. B.:

$$78 : 16 = 10{,}2 : x; \quad x = 2{,}1 \text{ Cal.}$$

Auf Grund der so erhaltenen Zahlen stellte Vf. die Bildungswärmen von 22 zweibasischen Säuren (Tab. III) zusammen, woraus sich ergiebt, daß die Bildungswärme nur einen sehr kleinen Bruchteil der Energie der einzelnen Systeme ausmacht (s. o. bei o-Phtalsäure). Aus den Zahlen ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: 1. Die Bildungswärmen der Säuren der Malonsäurereihe sind ausnahmslos geringer, als die der Bernsteinsäure, u. sie verlaufen auf gleiche Weise, aber in umgekehrter Richtung wie die für das elektrische Leitungsvermögen gefundenen Werte k. 2. Die Bildungswärme der Äthylmalonsäure ist größer, als die der Malonsäure, u. diese wird von der der Dimethylmalonsäure übertroffen. Das Gleiche, aber in umgekehrter Richtung, findet statt in bezug auf das elektrische Leitungsvermögen. 3. Die Methylmalonsäure nimmt sowohl in bezug auf Bildungswärme als auf elektrisches Leitungsvermögen eine Ausnahmestellung in der Reihe der Malonsäuren ein: y = 1,7 Cal. statt zwischen 2,5 (Malonsäure) u. 5,5 Cal. (Äthylmalonsäure); k = 0,087 00, statt zwischen 0,171 u. 0,127. 4. Die Bildungswärme der Säuren der Bernsteinsäurereihe zeigt verhältnismäßig geringe Verschiedenheiten; ebenso ist das elektrische Leitungs-

vermögen dieser Säuren meist viel weniger verschieden, als das der Säuren der Malonsäurereihe. 5. Die Bildungswärmen der homologen Säuren mit ungeraden Zahlen der Kohlenstoffatome sind geringer, als die der Säuren mit geraden Zahlen der Kohlenstoffatome. Auch bei diesen Säuren entspricht der geringsten Bildungswärme das höchste Leitungsvermögen. 6. Die gleichen Beziehungen zwischen Bildungswärmen u. elektrischem Leitungsvermögen zeigen sich aufserdem bei vielen anderen isomeren Säuren, z. B. bei Maleïnsäure u. Fumarsäure (Bild. aus Äthylen):

Maleïnsäure	$y = 3{,}3$ Cal.	$k = 1{,}170\,00$
Fumarsäure	„ $= 9{,}5$ „	„ $= 0{,}09300$.

(Jpr. [2]. **42**. 248—59. 5/8. Juli. Leipzig.) WACHTER.

Berthelot, *Gleichgewichtszustände und gegenseitige Ersetzungen der flüchtigen Alkalien.* Während durch das Prinzip der gröfsten Arbeit die exothermischen Rkk. erklärt werden, bewirken die Dissociationserscheinungen, indem dabei Energie von aufsen aufgenommen wird, das Zustandekommen der endothermischen Vorgänge. In Lagg. finden die Umsetzungen nach beiden Prinzipien statt, u. ob dabei Wärme entwickelt oder gebunden wird, hängt davon ab, ob die Dissociationswärme die Bindungswärme übersteigt. Wird zu der Lag. eines teilweise dissociierten Salzes eine Base gefügt, die mit der Säure des Salzes eine nicht dissociierbare Verb. eingeht, so ist der Endzustand der, dafs von dem nicht dissociierbaren Salze so viel gebildet wird, als nach der Zus. der Fl. möglich ist. Ist aber auch die Verb. der Säure mit der zugefügten Base dissociierbar, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand, u. dessen Bild. verläuft exothermisch, wenn man von dem System AB + C, endothermisch, wenn man von AC + B ausgeht. Vf. untersuchte das Verhalten des Piperidins u. Pyridins gegen verschiedene Salze, um den Beweis für seine Auffassung zu bringen u. dieselbe gegen die Einwendungen von COLSON (**90**. II. 447) zu verteidigen. Das *Piperidin* ist in seinen Salzen ebenso wie das NH_3 teilweise dissociiert; versetzt man eine Lag. von Salmiak mit gelöstem Piperidin, so entwickeln sich 0,40 Cal., während beim Versetzen einer Lag. von salzsaurem Piperidin mit wss. NH_3 0,45 Cal. gebunden werden. Die Summe 0,85 der gebundenen u. entwickelten Wärme ist gleich der Differenz 0,87 zwischen den direkt beobachteten Bildungswärmen in wss. Lag., welche bei Salmiak = 12,45 Cal. u. bei Piperidinchlorhydrat = 13,32 Cal. betragen. Die von COLSON angegebene Verdrängung des Kalkes aus seinen Salzen durch Piperidin findet, entsprechend den in betracht kommenden Wärmetönungen, nicht statt. In verd. Lagg. entsteht durch reines Piperidin keine Fällung, wohl aber, wenn das Piperidin aus der Luft CO_2 angezogen hat unter der exothermischen Bild. von Calciumcarbonat. In konz. Lagg. von Kalksalzen werden durch Piperidin allerdings Ndd. hervorgerufen; dieselben bestehen aber nicht aus Kalkhydrat, sondern sind komplexe Verbb. von Calciumchlorid oder -oxychlorid mit Piperidin. Chlorbarium wird aus konz. Lagg. durch fl. Piperidin als solches infolge von Wasserentziehung gefällt; in Magnesiasalzen ruft die Base Ndd. von komplexen Verbb. hervor.

Das *Pyridin* wird durch NH_3 vollständig aus seinen Salzen verdrängt. In Chlorcalciumlsgg. bewirkt es nur dann einen Nd., wenn es CO_2 enthält. Mit Anilinchlorhydrat findet ein Gleichgewichtszustand statt, u. ebenfalls mit Anilinsulfat, wobei aber mehr Anilin verdrängt wird, da wahrscheinlich das Pyridinsulfat am wenigsten dissociierbar ist. Man darf also nicht von einer vollständigen Verdrängung des Anilins durch Pyridin reden. (Cr. **111**. 289—96.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

G. Kassner, *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff.* Vf. hatte früher gezeigt (**89**. II. 840. 906), dafs Ferricyankalium bei Ggw. von freiem oder

kohlensaurem Alkali eine H_2O_2-Lsg. unter Entwickelung von O zers. Neuerdings angestellte Verss. lehrten, daſs eine Mischung von Ferricyankalium und BaO_2 beim Übergieſsen mit W. ohne weitere Erwärmung u. ohne Zusatz von Alkali die gesamte Menge des O aus BaO_2 in Freiheit setzt, unter Bildung von Ferrocyankaliumbarium gemäſs der Gleichung: $BaO_2 + Fe_2(CN)_6(KCN)_6 = [Fe(CN)_2K_2(CN)_4]_2Ba + O_2$. Ferrocyankaliumbarium ist ein fast farbloses, kryst. Pulver; u. Mikr. gut ausgebildete doppelbrechende Krystalle. Aus der Mutterlauge krystallisiert ein viel gelberes Salz, das nahezu die Zus. des Ferrocyanbaryts, $Fe(CN)_2[Ba(CN)_2]_2$, ergab.

Zur Darst. von O in Laboratorien u. Hörsälen würde ein einfacher Kolben genügen, auf dessen Boden man die trockene Mischung beider Stoffe schüttet, welche nach Eingieſsen von nur wenig W. sofort u. in reichlicher Menge O entwickelt. Verbrennt man in dem O einen Holzspan oder S, so vermag die noch stark alk. Fl. SO_2, bezw. CO_2 zu binden u. den O über der Fl. möglichst lange rein u. wirksam zu erhalten. Will man das Gas in einem Gasometer auffangen, so nimmt man einen nicht zu groſsen Kolben, füllt denselben etwa halbvoll mit der Mischung und gieſst bis zu $^3/_4$ seines Inhaltes W. hinzu. Der Kolben wird jetzt rasch mit einem gut eingepaſsten, durchbohrten Kork verschlossen u. dann mit einem Gasometer in Verb. gesetzt. Die Entwickelung des Gases geht sehr rasch vor sich; will man sie langsamer haben, so wendet man die beiden Ingredienzen getrennt an u. bringt sie allmählich miteinander in Berührung. — Die Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt bringt die Mischung von BaO_2 und Ferricyankalium in den Handel und kauft die Rückstände von der O-Darstellung wieder zurück. (ZAng. 1890. 448—50. Breslau.) Hefelmann.

J. Fogh, *Über Hyposulfite.* (An. [6.] **21**. 43—68. — C. **90**. I. 795. 552.) Arendt.

Henry Bassett, *Die Einwirkung von Jod und Wasser auf Kaliumchlorat.* Die von Millon angegebene Darstellung von Kaliumjodat durch Eintragen von Jod in eine Lsg. von Kaliumchlorat erfolgt nicht durch einfachen Ersatz des Chlors durch Jod, sondern nach der Gleichung I:

$$10KJO_3 + 6J_2 + 6H_2O = KHJ_2O_6 + 4KCl + 6HCl.$$

Chlor entwickelt sich dabei neben Chlorjod erst, wenn man die ursprüngliche Lsg. weiter eindampft, nach der Gleichung II:

$$12KHJ_2O_6 + 8KCl + 12HCl = 11KHJ_2O_6 + 9KCl + 6H_2O + JCl + JCl.HCl + 4Cl_2.$$

Um die Rk. I einzuleiten, ist die Ggw. einer kleinen Menge freier Säure nötig. Bei völliger Neutralität färbt sich die Lsg. nur durch das Jod braun u. kann auf 90° länger als eine Stunde erwärmt werden, ehe sie farblos wird. Ist aber erst Farblosigkeit eingetreten, so geht die weitere Lsg. u. Umsetzung zugefügten Jods bis zu der durch die Gleichung I gegebenen Menge schnell vor sich. (LChS. [19/6.]; JCh. **57**. 766—67 u. ChN. **62**. 97.) Bodländer.

P. L. Aslanoglou, *Die Bildung von Ammoniak beim Verbrennen metallischen Magnesiums in Berührung mit atmosphärischer Luft.* Vf. hat beobachtet, daſs der beim Verbrennen von Magnesiumpulver hinterbleibende Rückstand NH_3 enthält. Ohne irgend welche quantitative Versuche gemacht oder sich auch nur qualitativ über den Ursprung des NH_3 sicher unterrichtet zu haben, glaubt er, daſs das Magnesium sich mit dem gesamten Stickstoff der Luft zu Mg_3N_2 verbinde, daſs dieses mit $6H_2O$ in $3Mg(OH)_2$ u. $2NH_3$ zerfalle u. daſs man die Zus. der Atmosphäre aus der Unters. der Verbrennungsprodd. werde bestimmen können. Um denen, welche des Vf's. Ideen auszuführen geneigt sind, die Arbeit wenigstens einigermaſsen zu erleichtern, legt Vf. ausführlich dar, wie man aus dem bei einer Analyse erhaltenen

Ammoniumplatinchlorid die Menge des NH_3 berechnen könne. (ChN. **62**. 99. London.) Bodländer.

R. Scheibe, *Krystallographische Beobachtungen an Arsenmolybdänsäuren und ihren Salzen*. Mit einer Tafel. Die Resultate der Unters. an diesen von O. Pufahl dargestellten Körpern lassen sich in folgende tabellarische Übersicht bringen:

	Krystallsystem	a : b : c	Winkel
A. *Säuren und Salze* mit $As_2O_5 : MO_3 = 1:6$:			
1. $H_6As_2O_8.6MoO_3 + 15H_2O$	hexag. rhomboed.	1 : 0,8535	—
2. $H_6As_2O_8.6MoO_3 + 7H_2O$	monokl.(?)	?	?
3. $Na_2H_4As_2O_8.6MoO_3 + 10H_2O$	quadr.	?	—
4. $K_2H_4As_2O_8.6MoO_3 + 3H_2O$	quadr.	?	—
5. $Li_2H_4As_2O_8.6MoO_3 + 12H_2O$	quadr.	?	—
6. $(NH_4)_2H_4As_2O_8.6MoO_3 + 2H_2O$	quadr.	1 : 1,0379	—
7. $CaH_4As_2O_8.6MoO_3 + 8H_2O$	rhomb.	0,967 :1:0,747	—
8. $SrH_4As_2O_8.6MoO_3 + 8H_2O$	isomorph mit Nr. 7	?	—
9. $BaH_4As_2O_8.6MoO_3 + 8H_2O$			
10. $CuH_4As_2O_8.6MoO_3 + 15H_2O$	rhomb.	0,788 :1: ?	—
11. $MgH_4As_2O_8.6MoO_3 + 11H_2O$	monoklin	1,12856:1:1,03027	ac = 59° 44′
12. $MnH_4As_2O_8.6MoO_3 + 11H_2O$	monoklin	1,12242:1:1,03199	ac = 60° 6′
13. $ZnH_4As_2O_8.6MoO_3 + 11H_2O$	monoklin	1 :?:0,91174	ac = 60° 31′
14. $CdH_4As_2O_8.6MoO_3 + 11H_2O$	monoklin	1 :?:0,91886	ac = 60° 16′
15. $CoH_4As_2O_8.6MoO_3 + 11H_2O$	monoklin	1,12895:1:1,03089	ac = 60° 19′
16. $NiH_4As_2O_8.6MoO_3 + 11H_2O$	monoklin	1 :?:0,90763	ac = 59° 51′
17. $(NiCo)H_4As_2O_8.6MoO_3 + 11H_2O$	monoklin	1 :?:0,91902	ac = 59° 58′
B. *Säuren und Salze* mit $As_2O_5 : MoO_3 = 1:18$:			
18. $As_2O_5.18MoO_3 + 28H_2O$	triklin	0,9448 :1:1,1382	bc = 86° 48′ 15″ ac = 91° 13′ 20″ ab = 122° 39′ 55″
19. $As_2O_5.18MoO_3 + 38H_2O$	triklin	0,88 :1:0,84	bc = 100° 30′ ac = 101° 36′ ab = 79° 33′
20. $3Na_2O.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 21H_2O$	monoklin	1,7144 :1:1,7282	ac = 79° 32′
21. $3Na_2O.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 27H_2O$	hexagonal	1 : 0,7475	—
22. $K_2O.5H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 21H_2O$	hexagonal rhomboed.	1 : 1,2066	—
23. $3K_2O.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 25H_2O$	hexagonal	1 : 0,7573	—
24. $3Li_2O.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 31H_2O$	monoklin	1,2982 :1:0,8381	ac = 78° 32′ 15″
25. $2(NH_4)_2O.4H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 13H_2O$	triklin	0,604 :1:0,974	bc = 100° 1′ 29″ ac = 118° 19′ 6″ ab = 98° 38′ 17″
26. $3Tl_2O.As_2O_5.18MoO_3$	tesseral	—	—
27. $3CaO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 29H_2O$	triklin	0,576 :1:1,0764	bc = 95° 12′ 40″ ac = 96° 7′ 48″ ab = 90° 32′ 40″
28. $3SrO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 29H_2O$	triklin	0,58366:1:1,074	bc = 95° 46′ 18″ ac = 96° 3′ 56″ ab = 89° 48′ 20″
29. $3CuO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 34H_2O$	hexagonal	1 : 1,3655	—
30. $3NiO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3 + 34H_2O$	triklin	0,7763 :1:0,6571	bc = 90° 29′ 10″ ac = 116° 40′ 14″ ab = 84° 52′ 44″

	Krystallsystem	a : b : c	Winkel
31. $3ZnO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3+34H_2O$	m. Nr. 30 isomorph	?	?
32. $3CoO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3+33H_2O$ (?)			
33. $3MgO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3+33H_2O$ (?)	vermutlich mit Nr. 30 isomorph	?	?
34. $3CdO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3+33H_2O$ (?)			
35. $3MnO.3H_2O.As_2O_5.18MoO_3+33H_2O$ (?)			

(ZHa. [4.] **8**. 481—512. Berlin. Bergakademie.) Nies.

A. D. Elbers, *Über die feurige Bildung von Silikaten und analogen Salzen.* Rechnerische Feststellung der für die Bild. von Schmelzflüssen günstigsten Mischungsverhältnisse mit Verallgemeinerung der gewonnenen Resultate auf das Einschmelzen von Phosphaten mit Silikaten. (Engin. and. Min. Journ. **45**. 454; BHZ. **21**. 184—85. 30/5. Hoboken.) Nies.

H. Dufet, *Krystallographische Notizen.* 4. Serie. Mit vier Holzschnitten. 21. $Na_2HPO_3.5H_2O$; rhombisch, mit a : b : c = 0,69977 : 1 : 0,78128, von prismatischem Typus. Bei Erhöhung der Temperatur wächst der Winkel der optischen Axen um 0° 10′ für jeden Grad Temperaturzunahme.

22. $24WO_3.P_2O_5.59H_2O$; die wenig luftbeständigen Krystalle sind Rhomboeder von 69° 58′.

23. a. $20WO_3.P_2O_5.62H_2O$; isotrope Oktaeder; b. $20WO_3.P_2O_5.50H_2O$, mit Nr. 22 isomorph; Rhomboeder mit 69° 36′.

24. $12WO_3.P_2O_5.42H_2O$; trikline Krystalle von prismatischem Typus mit a : b : c = 0,99160 : 1 : 1,59307; bc = 90° 6′; ac = 97° 53′ 40″; ab = 84° 25′ 30″.

25. $2Na_2O.12WO_3.P_2O_5.18H_2O$: Zwillinge nach dem Periklingesetze, mit Nr. 24 isomorph.

26. $2CuO.12WO_3.P_2O_5.11H_2O$; die sehr zerfließlichen Krystalle sind Rhomboeder von 69° 10′.

27. $2BaO.12WO_3.P_2O_5.15H_2O$; kleine Krystalle: Rhomboeder von 68° 59′.

28. $2CaO.12WO_3.P_2O_5.19H_2O$; Rhomboeder von 69° 2′.

29. $2MgO.12WO_3.P_2O_5.10H_2O$; Rhomboeder von 69° 11′. Für das entsprechende Lithium-, Strontium-, Kadmium- u. Zinksalz werden ebenfalls rhomboedrische Krystalle angegeben.

30. $IrCl_4.2NaCl.6H_2O$; die schwarzen Krystalle sind mit der entsprechenden Platinverb. isomorph; triklin mit a : b : c = 0,501307 : 1 : 0,870234; bc = 84° 29′ 20″; ac = 128° 12′ 10″; ab = 100° 39′ 10″.

31. $IrCl_3.3KCl.3H_2O$; die schwarzen Krystalle werden nur in sehr dünnen Platten mit olivengrüner Farbe durchscheinend; quadratisch mit a : c = 1 : 1,61493.

32. $IrCl_3.3(NH_4)Cl.H_2O$; rhombisch mit a : b : c = 0,85811 : 1 : 0,49459.

33. $Li_4K_2FeCy_6.3H_2O$; monoklin mit a : b : c = 0,961785 : 1 : 0,747212; ac = 83° 52′ 10″. Die Angaben differieren nicht unbedeutend von den dasselbe Salz betr. Unterss. Wyrouboff's.

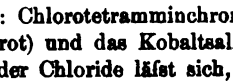
Die Salze Nr. 22—30 wurden von Péchard (**89**. II. 557 u. **90**. I. 932), Nr. 31 u. 32 von Joly (**90**. I. 85) dargestellt. (BMfr. **13**. 199—212. 2/9. [12/6.*] Paris.) Nies.

Fausto Sestini, *Die Eigenschaft einiger Berylliumsalze und der entsprechenden Aluminiumverbindungen.* Die Trennung von Beryllium und Aluminium macht heut zu Tage noch Schwierigkeiten. Vf. sucht diesem Mangel abzuhelfen, indem er nach Reaktionen sucht, durch die die beiderseitigen Verbb. sich wesentlich voneinander unterscheiden. Die erhaltenen Resultate sind vorläufig nicht glänzend zu nennen.

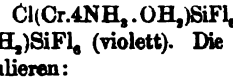
Er stellte sich zuerst die gelatinösen Phosphate dar; das eine, indem er zu einer Lsg. von $Na_2HPO_4 + 10H_2O$ (in geringem Überschusse) durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigten Kalialaun setzte, das andere durch Zusatz von $BeSO_4 + 3H_2O$ zu derselben Phosphatlsg. Die beiden voluminösen Niederschläge wurden sorgfältig ausgewaschen, u. es zeigte sich, daſs beide ein wenig l. in W. sind, die Berylliumwasserbildung löslicher als die des Aluminiums. In einer wss. einige Prozente Essigsäure enthaltenden Lsg. ist erstere sehr viel löslicher als letztere. — Erhitzt man die essigsäurehaltige Lsg. von Berylliumphosphat nach u. nach bis zum Kochen, so entsteht ein weiſser Niederschlag von basischem Berylliumphosphat, während das ebenso behandelte Aluminiumphosphat nur eine Trübung aufweist. — Unter Atmosphärendruck mit CO_2 gesättigtes W. löst nur Spuren von Aluminiumhydroxyd, jedoch Berylliumhydroxyd auf und zwar verwandelt es dies zuerst in unlösliches neutrales, sodann in lösliches saures Carbonat. 100 ccm CO_2-haltiges W. lösten 0,0185 g Berylliumhydroxyd u. nur 0,001 g Aluminiumhydroxyd auf. Erstere Lsg. trübte sich beim Schütteln und Kochen. (Gz. **20**. 313—18; Juni 1890; Januar Chem. Agrar. Lab. Pisa.) Le Blanc.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.* II. Ein von Fremy (Cr. **47**. 883) beobachtetes u. von Cleve (1861) genauer untersuchtes Chromammoniakchlorid erhielt nach seiner Zus. $Cr.4NH_3.Cl_3.H_2O$, von letzterem Forscher den Namen Chlorotetramminchromchlorid. Dasselbe ist nach Vf. ein Purpureosalz, d. h. $^1/_3$ des Chlors ist nicht an Stickstoff, sondern an Chrom gebunden, wie aus folgendem Verhalten hervorgeht. 1. Aus der mit Salpetersäure angesäuerten, frisch u. kalt bereiteten Lsg. scheidet Silbernitrat beim Kerzenlichte nur $^2/_3$ des Chlors als Chlorsilber ab. Das letzte Drittel des Chlors wird erst beim Kochen gefällt. 2. Das entsprechende Chloronitrat, $Cl(Cr.4NH_3).2NO_3.H_2O$, (karminrote rhombische Krystalle), läſst sich aus der Chloridlsg. durch Salpetersäure abscheiden. 3. Das entsprechende Chlorobromid, $Cl(Cr.4NH_3).Br_2.H_2O$ (violettrot, anscheinend oktaedrisch wie das Chlorid), läſst sich aus dem Chlorid u. Bromwasserstoffsäure erhalten. Wie Vf. ferner nachwies, ist das von Vortmann (**89**. II. 967) beschriebene Kobaltammoniakchlorid fast in allen Beziehungen ein Analogon des Cleve'schen Chromsalzes. Es besitzt die Zus. $Cl[Co.4NH_3]Cl_2.H_2O$, u. zeigt sich der Purpureocharakter darin: 1. daſs aus der kalt wässerigen, mit HNO_3 angesäuerten Lsg. überschüssiges Silbernitrat nur zwei Drittel des Chlors abscheidet, während der Rest erst beim Kochen gefällt wird; 2. daſs konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte nur zwei Drittel des Chlors als Chlorwasserstoff austreibt, und 3. daſsdurch einfache Doppelzersetzung aus dem Chlorid sich Salze bilden, welche auf ein Atom Co ein Atom Cl enthalten (darunter das Platinchloriddoppelsalz mit einem Atom Co auf ein Atom Pt). Solche Salze sind: a. Chlorotetramminkobaltsulfat, $Cl(Co.4NH_3.OH_2SO_4)$ (blauviolette, rhombische Tafeln), erhalten aus dem Chlorid durch Fällung mit Ammoniumsulfat; b. Chlorotetramminkobaltplatinchlorid, $Cl(Co.4NH_3.OH_2)PtCl_6.2H_2O$ (seideglänzende, braune Nadeln), erhalten ans der Chloridlsg. durch Zusatz von Wasserstoffplatinchloridlsg.; c. Chlorotetramminkobaltbromid, $Cl(Co.4NH_3.OH_2)Br_2$ (blauviolett, krystallin.), erhalten aus dem Chlorid mittels konz. Bromwasserstoffsäure; d. Chlorotetramminkobaltchromat, $Cl(Co.4NH_3.OH_2)CrO_4$ (meist graubraune Krystallwarzen), erhalten mittels Kaliumchromat. — Die zwei Chlorotetramminsalze, $Cl(Cr.4NH_3.OH_2)Cl_2$ u. $Cl(Co.4NH_3.OH_2)Cl_2$, entsprechen somit den zwei Chloropurpureosalzen $Cl(Cr.4NH_3.NH_3)Cl_2$ u. $Cl(Co.4NH_3.NH_3)Cl_2$, nur daſs letztere $1NH_3$, erstere dagegen $1OH_2$ enthalten. Die Chloride u. die Bromide beider Reihen scheinen vollständig isomorph zu sein. Charakteristisch für die Chloropurpureosalze von Kobalt, Chrom u. Rhodium sind die wl. Fluorsiliciumdoppelsalze (meist rhomboidale Tafeln von 72—74°). Die entsprechenden Chlorotetramminfluorsilikate sind leichter l. u. krystallisieren analog ebenfalls in rhomboidalen Tafeln von 76—77° (Cr) u. 77—77,5°

Co. Salze: Chlorotetramminchromsiliciumfluorid, $Cl(Cr.4NH_3.OH_2)SiFl_6$ (carmin- bis carmoisinrot) und das Kobaltsalz $Cl(Co,4NH_3.OH_2)SiFl_6$ (violett). Die analoge Konstitution der Chloride läfst sich, wie folgt, formulieren:



Chlorotetramminchlorid



Chloropurpureochlorid.

Der nahe genetische Zusammenhang zwischen Chlorotetramminkobaltchlorid u. Praseochlorid zeigt sich darin, dafs ersteres aus dem letzteren durch einfache Wasseraufnahme entsteht u. in dieses durch wasserentziehende Mittel wieder übergeführt wird. Die genetische Beziehung zwischen Chlorotetramminkobaltchlorid u. Chloropurpureokobaltchlorid dokumentiert sich dadurch, dafs letzteres quantitativ aus ersterem durch Einführen von 1 Mol. NH_3 statt OH_2 entsteht, welcher Prozefs umgekehrt annähernd quantitativ ausgeführt werden kann. (Jpr. [2.] **42**. 206—21. 5/8. [11/5.] Kopenhagen. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

Ludwig Mond, C. Langer u. **F. Quincke**, *Die Wirkung von Kohlenoxyd auf Nickel* (**90**. II. 331). Leitet man über auf 350° erhitztes, fein verteiltes Nickel, welches durch Reduktion von NiO durch Wasserstoff bei 400° dargestellt worden ist, Kohlenoxyd, so zerfällt dieses in CO_2 u. Kohlenstoff, welcher zusammen mit dem Nickel ein schwarzes amorphes Pulver bildet. In dem Pulver unterliegt das Verhältnis Ni : C grofsen Schwankungen bis zu 15 Tln. Ni auf 85 Tle. Kohlenstoff, so dafs es möglich ist, durch kleine Mengen Nickel grofse Mengen CO zu zerstören. Die ausgeschiedene Kohle ist sehr reaktionsfähig gegen Wasserdampf, CO_2, H_2. Das Nickel läfst sich durch Säuren nur teilweise entfernen.

Leitet man das CO bei einer Temperatur von etwa 100° über das Nickel, so bildet sich die Verb. $Ni(CO)_4$. (Im vorliegenden Auszuge steht, augenscheinlich infolge eines Druckfehlers, $Ni[CO_4]$). Die Verb. ist eine farblose Fl. vom K_{751}. 43° und D^{17}. 1,3185. Bei —25° erstarrt sie zu einer Masse nadelförmiger Krystalle. Verd. Säuren wirken auf die Verb. nicht ein, durch konz. HNO_3 wird sie oxydiert. Die Verb. reduziert ammoniakalische Silberlsg. u. ammoniakalische Kupferchloridlsg.; mit Chlor reagiert sie unter Bildung von Nickelchlorid und Phosgengas. Bei 180° wird sie in Nickel u. Kohlenoxyd zers. — Es gelang nicht, ähnliche Verbb. mit Kobalt, Eisen, Kupfer u. Platin darzustellen. (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 97.) BODL.

A. Piccini, *Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung von normalem Ammoniumfluotitanat.* Läfst man auf die Lsg. von $TiF_4.2NH_4F$ einen Überschufs von Ammoniak einwirken, so scheidet sich bekanntlich alle Titansäure aus. Fügt man aber zu der erwärmten Lsg. das Ammoniak nicht auf einmal, sondern tropfenweise, so bemerkt man, dafs der anfänglich gebildete weifse, voluminöse Nd. sich wieder auflöst, bis dann an einem gewissen weiteren Punkt sich die Fl. bleibend trübt und, sich selbst überlassen, eine weifse krystallinische Substanz absetzt, hört man mit dem Ammoniakzusatz etwas früher auf, so fällt der Nd. etwas weniger reichlich, aber ganz krystallinisch aus. Die einfachste Formel, zu welcher die Analyse dieser Substanz führte, war $Ti_2O_4F_{11}(NH_4)_9$, welche Vf. in $3(TiF_4.2NH_4F).2TiO_2.3NH_4F$ auflöst. Durch W. wird die Verb. unter Abscheidung von TiO_2 zers., eine Lsg. von Ammoniumfluotitanat l. sie vollständig auf. (RAL. **6**. 568—71.) SACHSSE.

L. Duparc und **A. Le Royer**, *Krystallographische Notizen.* 1. *Hydroxylderivat des Methylendiphenylenoxydes*, von WERTHEIMER dargestellt; F. 142°; farblose Kryställchen von zwiefachem Typus, erstens nach der Basis abgeplattet, zweitens mit vorherrschender Pyramide; Orthorhombisch. a : b : c = 0,8577 : 1 : 1,9633. Polkantenwinkel: 76° 20′; 87° 49′.

2. *Kupfersalz der αα′-Naphtolsulfosäure*, von MURAT dargest., $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Cu+$

$9{,}5H_2O$, tafelige, blau durchsichtige orthorhombische Krystalle, welche unter Gelbwerden ihr W. bei 175° verlieren, jedoch beim Befeuchten die ursprüngliche Farbe wieder annehmen, vorwiegend: $\infty\breve{P}\infty$ (100), P (111) und schwach $\infty P\infty$ (010). a : b : c = 1,1588 : 1 : 1,6658. — 100 : 111 = 64° 26′; 010 : 111 = 60°.

3. *Calciumsalz der α′α′-Naphtolsulfosäure*, gleichfalls von MURAT dargestellt, mit $2H_2O$, die bei 150—160° entweichen; tafelförmige, trikline Krystalle mit hervorragendem 0 P (001); 1 P ($\bar{1}11$); $\infty\breve{P}\infty$ (010) $\infty\breve{P}\infty$ (100), untergeordnet: 301. a : b : c = 0,9695 : 1 : 1,0234. α = 64° 18′; β = 105° 58′; γ = 96° 52′. 001 : 010 = 114° 50′; 001 : 100 = 75° 34′; 100 : $\bar{1}11$ = 124° 49′; 100 : 010 = 89° 58′.

4. *Tetrahydronaphtalsäuremethyläther*, von ANSELM dargestellt, mit 4 Krystallwasser, opaker, weifser, monokliner Krystall; $\infty\breve{P}\infty$ (100) vorwiegend, ∞P (110) und $\infty\breve{P}\infty$ (010) untergeordnet. β = 126° 51′. a : b : c = 2,3421 : 1 : ?. (Die Flächenbezeichnungen der Winkeltabelle sind offenbar im Originale verdruckt, daher lassen wir sie aus. D. Ref.)

5. *o-Oxybenzylidenanilin*, von AMÉ PICTET dargestellt, F. 50,5°; gelbe durchsichtige Krystalle, zum Teil kreuzförmige Penetrationszwillinge des rhombischen Systemes. 0 P (001) vorwiegend, dazu P (111). a : b : c = 0,4586 : 1 : 2,1922. 001 : 111 = 79° 14′; Polkantenwinkel 48° 21′ und 53° 32′. (AGen. **23**. 496—500. [5/6.*] Mineral. Inst. Genf.) SAUER.

Organische Chemie.

Gaetano Magnanini, *Elektrische Leitfähigkeit wässeriger Borsäurelösungen bei Gegenwart von Dulcit.* In Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. **90**. II. 90) hat Vf. den Einfluſs verschiedener Mengen Dulcit auf die molekulare elektrische Leitungsfähigkeit der Borsäure bestimmt. Die Erscheinungen, welche die letztere bei Ggw. von Dulcit darbietet, sind qualitativ vergleichbar mit denen bei Ggw. von Mannit. Die Leitfähigkeit ist eine Funktion der Menge des zugesetzten Dulcits, in dem Sinne, daſs je gröſser dieselbe ist, um so gröſser auch der Wert der Leitfähigkeit wird. Ferner wird der Wert derselben in dem Maſse geringer, wie die Verdünnung zunimmt. Die Diskussion der Resultate zeigt indes, daſs man in den Lagg. von Borsäure u. Dulcit nicht, wie dies bei dem Mannit der Fall war, die konstante Ggw. einer aus drei Molekülen Borsäure und einem Molekül Dulcit bestehenden Verb. annehmen darf.. Sichere Schlüsse sind schwierig zu ziehen, weil unter der Annahme der Existenz mehrerer Verbb. in den untersuchten Lagg. der Grad der Dissociation der verschiedenen Elektrolyte nicht sicher erkannt werden kann. (RAL. **6**. 457—63. 18/5.; Gz. **20**. 441—48.) SACHSSE.

F. Stanley Kipping, *Wirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren.* Die W. entziehende Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren, welche nach der Rk.

$$2R.COOH = R_2CO + CO_2 + H_2O,$$

zur Bildung von Stearon aus Stearinsäure geführt hatte (**90**. I. 961), benutzte Vf. zur Darst. anderer Ketone, die auf diesem Wege leicht rein dargest. werden können.

Wird Palmitinsäure auf 200—210° erwärmt und allmählich mit einem geringen Überschuſs von P_2O_5 über die theoret. Menge vers., so bildet sich eine dunkelbraune M., die nach dem Erkalten mit W. u. darauf mit Natron von der Phosphorsäure befreit und darauf mit h. A. mehrmals extrahiert wird. Aus den alkoh. Extrakten scheidet sich beim Erkalten das *Palmiton* als ein gelbliches Pulver aus, welches durch Umkrystallisieren aus h. A. als farbloses krystallinisches Pulver vom F. 82 bis 83° in 50% der theoretischen Menge gewonnen wurde. Das Hydroxim, $(C_{15}H_{31})_2C$: N.OH, F. 64—65°, bildet farnkrautähnliche Aggregate. Wird Palmiton in h. alkoh. Lsg. mit Natrium reduziert, so bildet sich *Dipalmitylcarbinol*, $(C_{15}H_{31})_2CH.OH$,

welches aus A. in seideglänzenden Tafeln vom F. 84—85° erhalten wird; es wird durch mehrstünd. Kochen mit Essigsäureanhydrid in das farblose krystallinische bei 49—50° schm. *Acetylderivat*, $(C_{15}H_{31})_2CH.O.C_2H_3O$, verwandelt.

Laurinsäure muſs auf 220—250° erwärmt werden, um bei Behandlung mit P_2O_5 in *Lauron*, $(C_{11}H_{23})_2CO$, überzugehen; sein *Hydroxim*, $(C_{11}H_{23})_2C:N.OH$, hat F. 39 bis 40° und entsteht durch Erhitzen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat und Überschuſs von Kalilauge in verd. alkoh. Lsg. Wird das Keton in äth. Lsg. mit W. und Natrium behandelt, so bildet sich das in wachsartigen Tafeln krystallisierende *Dilaurylcarbinol*, $(C_{11}H_{23})_2CH.OH$, F. 75—76°, dessen Acetylderivat bei 34—35° schm.

Capronsäure wird bei ihrem K. durch P_2O_5 in das *Keton* $(C_5H_{11})_2CO$ umgewandelt, welches durch Dest. mit Wasserdampf rein dargest. werden kann. (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 105—106.) BODLÄNDER.

F. Stanley Kipping und **J. E. Makenzie**, *αα'-Dimethyl-αα'-diacetylpentan*. Um festzustellen, ob die von KIPPING u. PERKIN (**90**. I. 100) angegebene Umwandlung von *αα'*-Diacetylpentan bei der Reduktion in Dimethyldihydroxyheptamethylen auch bei homologen Verbb. erfolge, haben die Verff. das *αα'-Dimethyl-αα'-diacetylpentan* dargestellt.

Durch Behandlung von Methylacetoessigsäureäthyläther mit Trimethylenbromid und Natriumäthylat in absol. A. erhielten die Vff. neben zahlreichen Verbb. von niedrigerem K. in 50—60% der theoretischen Menge den *αα'-Dimethyl-αα'-diacetylpimelinsäureäthyläther*, $C_3H_6[C(CH_3)(CH_2CO)(CO_2.C_2H_5)]_2$; farbloses Öl vom K_{60}. 250°. Bei der Verseifung mit alkoh. Kali entstehen je nach dessen Konzentration und nach der Art, in welcher die Verseifung durchgeführt wird, die folgenden drei Körper in wechselnden Mengen.

1. *αα'-Dimethyl-αα'-diacetylpentan*, $CH(CH_3)(C_2H_3O).C_3H_6.CH(CH_3)(C_2H_3O)$, farbloses, auch bei 0° nicht erstarrendes Öl von K_{11}. 198—201°. Sein *Dihydroxim*, OH.N:C(CH$_3$).CH(CH$_3$).C$_3$H$_6$.CH(CH$_3$):N.OH, krystallisiert aus einer Mischung von Bzl. u. PAe. in farblosen Nadeln vom F. 95—96°.

2. *Dimethylpimelinsäureäthyläther*, $C_3H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, ist ein farbloses, bei 190 bis 191° sd. Öl u. geht bei der Verseifung in *αα'-Dimethylpimelinsäure*, COOH.CH(CH$_3$).C$_3$H$_6$.CH(CH$_3$).COOH, über; farblose Krystalle vom F. 74—75°.

3. *αω-Dimethyl-ω-acetylcapronsäure*, $CH(CH_3)(C_2H_3O).C_3H_6.CH(CH_3).COOH$, dickes, farbloses Öl vom K_{60}. 218—220°. (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 106.) BODL.

N. Collie u. **S. B. Schryver**, *Die Einwirkung von Wärme auf die Chloride u. Hydroxyde gemischter quaternärer Ammoniumverbindungen*. Die Vff. wollten feststellen, in welcher Weise die Chloride oder Hydroxyde $R_xR'_{4-x}N.Cl$ oder $R_xR'_{4-x}.OH$, durch die Wärme zerlegt werden und zugleich die dabei entstehenden gemischten Amine rein darstellen. *Trimethyläthylammoniumchlorid*, erhalten durch Einw. von Äthyljodid auf Trimethylamin, giebt Trimethylamin u. Äthylchlorid neben *Dimethyläthylamin*, F. 45—46°, und Methylchlorid. Das *Hydroxyd* zerfällt unter ausschlieſslicher Bildung von Trimethylamin, Äthylen u. W. Aus dem Chlorid u. Hydroxyd von *Trimethylpropylammonium* entstehen hauptsächlich Trimethylamin neben kleinen Mengen Dimethylpropylamin.

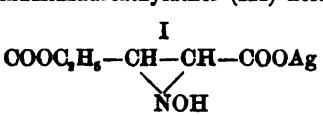
Bei Zers. des Chlorids und Hydroxyds von *Trimethylisopropylammonium*, bildet sich Trimethylamin u. wenig Dimethylisopropylamin. Die Verbb. des *Trimethylisobutylammoniums* liefern fast nur Dimethylisobutylamin, das Chlorid des *Trimethylisoamylammoniums* ebenfalls fast ausschlieſslich Dimethylisoamylamin, das Hydroxyd dagegen zerfällt zum gröſsten Teile unter Bildung von Trimethylamin und Amylen, zum geringeren unter Entstehung von Dimethylisoamylamin u. Holzgeist. Das *Dimethyldiamylammoniumchlorid* spaltete sich in Methylchlorid u. Dimethylamylamin. Durch Erwärmung des Chlorids u. Hydroxyds von *Trimethylallylammonium* wurde

viel Trimethylamin gebildet; der bei Zers. der Base freigewordene Allylalkohol zerfällt sofort unter Bildung von Akroleïn. Nur ein sehr geringer Teil der Ammoniumverbb. giebt das Dimethylallylamin. *Amyltrimethylammoniumchlorid* u. das Hydroxyd zerfallen hauptsächlich unter Bildung von Trimethylamin und nur Spuren des *Dimethylamylamins*, F. 113—114°, bilden sich. Aus dem Chlorid u. Hydroxyd von *Trimethylphenylammonium* bildet sich nur Dimethylanilin, aus dem Chlorid des *Trimethylbenzylammoniums* Trimethylamin und viel Dimethylbenzylamin, F. 178—179°, aus dem Hydroxyd hauptsächlich Trimethylamin.

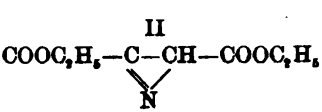
Von den aus Triäthylamin dargestellten gemischten quaternären Ammoniumverbb. zerfällt das *Triäthylmethylammoniumchlorid* unter Bildung von viel Diäthylmethylamin, F. 66—67°, und weniger Triäthylamin, das Hydroxyd unter ausschliefslicher Bildung des ersteren neben Äthylen u. W. Das Diäthylmethylamin wurde in das Chlorid u. das Hydroxyd von *Dimethyldiäthylammonium* übergeführt; bei deren Zers. entstand Dimethyläthylamin. Dasselbe hat F. 39—41°, während das aus Trimethyläthylammoniumchlorid dargestellte Dimethyläthylamin bei 42—43° siedet. Vielleicht liegt hier eine *Isomerie* vor, wie sie HANTZSCH und WERNER (**90**. I. 370) für Verbb. der Form NR'R'R'' für möglich erklärt haben. Vom *Triäthylbenzylammonium* zerfallen das Chlorid und das Hydroxyd unter fast alleiniger Bildung von Triäthylamin.

Es bilden sich bei fast allen Umsetzungen der gemischten quaternären Ammoniumverbb. gemischte tertiäre Amine. Ob die Bildung des einfachen oder des gemischten Amins überwiegt, scheint weniger von der Natur der eingeführten Gruppe als von der der Zersetzungsprodd. abzuhängen. (LChS. [19/6.]; JCh. **57**. 767—82 u. ChN. **62**. 105. London. Univ.-College.) BODLÄNDER.

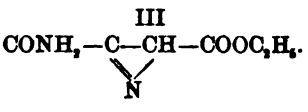
A. Piutti, *Neue Synthese des Asparagins.* In einer früheren Mitteilung hatte Vf. angegeben, dafs durch Eindampfen einer Lsg. gleicher Moleküle des gewöhnlichen linksdrehenden und des rechtsdrehenden Asparagins ein optisch inaktives Asparagin nicht erhalten werden kann, weil sich die Krystalle beider Asparagine getrennt aus der Lsg. abscheiden. Unerwartet ist es nunmehr gelungen, aus einer einzigen ursprünglichen Verb. gleichzeitig drei Asparagine, zwei drehende u. ein inaktives, zu erhalten. Vf. hat früher (**88**. 1460) den γ-Oximidobernsteinsäureäther beschrieben. Behandelt man dessen Silbersalz (I) mit Jodäthyl, so erhält man den Nitrilobernsteinsäurediäthyläther (II), welcher, mit konz. Ammoniak geschüttelt, den Nitrilosuccinaminsäureäthyläther (III) liefert:



I



II



III

Letztere Substanz krystallisiert aus A. u. Essigsäure in glänzenden Tafeln, welche zwischen 166—167° schm., u. mit Brom in essigsaurer Lsg. das Prod. $C_6H_7N_2O_3Br$ geben, das bei 140° schm. Optisch ist die Substanz inaktiv. Das Amid wird in essigsaurer Lsg. durch Natriumamalgam reduziert, wobei man Sorge zu tragen hat, dafs die Fl. immer schwach essigsauer bleibt. Nachdem der gröfste Teil des Na-Acetates durch Krystallisation entfernt ist, überläfst man die Mutterlauge längere Zeit zusammen mit Cu-Acetat der Ruhe und erhält dann einen reichlichen Absatz der Kupfersalze der drei Asparagine, welche mit H_2S zers. die Asparagine in vollkommener Reinheit geben. Die weitere Trennung derselben hat nun keine Schwierig-

keiten. Man läfst das Gemisch einige Zeit im trockenen Vakuum u. trennt dann das durch Wasserverlust zu einem feinen Pulver reduzierte α-Asparagin, während die β-Asparagine erkennbar u. trennbar durch ihren Geschmack u. ihre verschiedene Hemiëdrie sind.

Alle drei Asparagine wurden von SACCHI untersucht, welcher das inaktive Asparagin krystallographisch identisch mit dem schon von BRUGNATELLI untersuchten α-Asparagin fand, welches Vf. (**88**. 1459) durch Amidierung des α-Asparaginsäuremonäthyläthers erhalten hatte.

Die Konstitution des Nitrilosuccinamidoäthers als Derivat eines Kerns:

wird aufser durch viele andere Verbb., welche daraus dargestellt sind, auch durch die Entstehung der drei Asparagine bestätigt. Es ist durch diese Bindung des Stickstoffes an zwei benachbarte C-Atome die Möglichkeit gegeben, bei der Hydrogenation nach dem einen oder dem anderen zu wandern und so zur Entstehung von zwei Asparaginen zu führen:

I $CONH_2—CHNH_2—CH_2—COOH$ α
II $CONH_2—CH_2—CHNH_2—COOH$ β.

(Gz. **20**. 402—6. 1/7. Neapel.) SACHSSE.

L. Balbiano, *Synthese des Pyrazols.* (Gz. **20**. 459—65. — C. **90**. I. 1020.) ARENDT.

L. Balbiano, *Derivate des 1-Phenylpyrazols.* (Gz. **20**. 466—75. — C. **90**. II. 49.) ARENDT.

Angelo Angeli, *Pyrroylbrenztraubensäureester.* (RAL. [4.] **6**. 110—118. — C. **90**. II. 298. 384.) ARENDT.

G. Ciamician u. **C. U. Zanetti**, *Stabilität des Pyrrolkerns in den verschiedenen Derivaten des Pyrrols.* Die Umwandlung des Pyrrols und des $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrols in die entsprechenden Dioxime erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak (vergl. **90**. I. 256):

$$C_4H_4NH + 2NH_2OH = NH_3 + C_4H_6(NOH)_2,$$
$$C_4H_2(CH_3)_2NH + 2NH_2OH = NH_3 + C_4H_4(CH_3)_2(NOH)_2.$$

Dafs das Ammoniak, welches konstant unter den Prodd. der Rk. gefunden wird, wenn man Pyrrol mit Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Carbonat kocht, wirklich aus dem Imidrest des Pyrrols stammt und nicht durch Reduktion nach einem sekundären Prozefs aus dem Hydroxylamin erzeugt wird, liefs sich durch Anwendung von Äthylpyrrol anstatt des Pyrrols bei der vorstehenden Rk. beweisen, weil dann in diesem Falle das Auftreten von Äthylamin zu erwarten war. In der That erhält man aus dem Äthylpyrrol ebenfalls wie aus dem Pyrrol Succindialdoxim und Äthylamin:

$$\begin{matrix}CH{=}CH\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>\!NC_2H_5 + \begin{matrix}NH_2OH\\ NH_2OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2{-}CH:N.OH\\ CH_2{-}CH:N.OH\end{matrix} + NH_2C_2H_5.$$

Weitere Verss. zeigten, dafs die verschiedenen Pyrrolderivate eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Hydroxylamin besitzen, u. veranlafsten die Vff., die Rk. in den einzelnen Fällen quantitativ zu verfolgen. Die Verss. wurden unter ganz gleichen äufseren Umständen ausgeführt u. ergaben folgendes: Das *Pyrrol* giebt eine Ausbeute von 35% Succindialdoxim mit Bezug auf die angewandte Substanz. Das *n-Äthylpyrrol*, $C_4H_4NC_2H_5$, giebt 20% Succindialdoxim. Das *n-Phenylpyrrol*, $C_4H_4NC_6H_5$, wird nicht merkbar angegriffen. Das *$\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol*, $C_4H_2(CH_3)_2NH$, giebt die beste Ausbeute. Vff. erhielten 90% Acetonylacetoxim. Das *$\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol* (m-Dimethylpyrrol), $C_4H(CH_3)(CH_3)HNH$, giebt ein neues Dioxim von folgender Formel: $\begin{matrix}CH_2.CH{-}CH:N.OH\\ CH_2{-}C(CH_3):N.OH\end{matrix}$. Dasselbe schm. bei 87—90°. Seine Menge

beträgt 55 % der angewandten Substanz. Auch das $\alpha\alpha'$-Methylphenylpyrrol, $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)NH$, giebt ein bisher unbekanntes Dioxim das *Acetophenonacetondioxim*, $HON:(CH_3)C—CH_2—CH_2—C(C_6H_5):NOH$, welches bei 108° schm., und welches Vff. auch aus dem Acetophenonaceton dargestellt haben. Die Ausbeute beträgt 25 % des angewandten Pyrrols. Das *$\alpha\alpha'$-Diphenylpyrrol*, $C_4H_2(C_6H_5)_2NH$, bleibt unverändert, ebenso widerstehen der Einw. des Hydroxylamins vollständig: *Tetraphenylpyrrol*, $C_4(C_6H_5)_4NH$, der *Diäthyläther der m-Dimethylpyrroldicarbonsäure*, $C_4(CH_3)(COOC_2H_5)(CH_3)(COOC_2H_5)NH$, und der *Methyläther der Carbopyrrolsäure*, $C_4H_3(COOCH_3)NH$. Auch das *Indol* wird von Hydroxylamin nicht verändert und ebenso passiv zeigten sich *Thiophen* und *$\alpha\alpha'$-Dimethylthiophen*. (RAL. **6**. 556 bis 561.) SACHSSE.

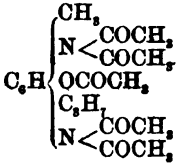
G. Mazzara, *Konstitution der Derivate des Thymols und Carvacrols*. (4. Mitteil.) Als Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. **90**. II. 53) beschreibt Vf. nunmehr Äthenylderivate, welche durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Diamidothymol und Diamidocarvacrol erhalten wurden.

Acetyltetraacetyldiamidothymol (Formel I s. u.) erhält man durch Erwärmen von Diamidothymolchlorhydrat mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Krystallisiert aus verd. A. in weifsen glänzenden Täfelchen, welche bei 184—186° schm. und in Alkalien unl. sind, bei verlängerter Digestion mit denselben, sowie mit rauchender Salzsäure Zers. erleiden. Durch Erwärmen der Verb. auf 200—260° findet Zers. in Essigsäureanhydrid und Diacetylamidoäthenylamidothymol statt. Auch bei der ursprünglichen Rk. treten neben dem Hauptprod. immer geringe Mengen der letzteren Verb. auf.

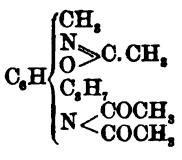
Diacetylamidoäthenylamidothymol (II), welches in der erwähnten Weise erhalten werden kann, bildet grofse, glänzende, durchsichtige Tafeln, welche bei 92—94° schm. u. in verd. A. l. sind. Behandelt man die Verb. mit HCl, so nimmt sie nicht, wie man nach den Unterss. von LADENBURG erwarten sollte, H_2O auf, um Diacetylamidomonoacetylamidothymol zu bilden, sondern sie verliert ein Acetyl und bildet *Acetylamidoäthenylamidothymol* (III), welches bei 132—134° schm. Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Diamidothymolchlorhydrat, was sich daraus erklärt, dafs, wie oben bemerkt, bei dieser Rk. Diacetylamidoäthenylamidothymol als Nebenprod. entsteht, welches dann unter dem Einflusse der Salzsäure ein Acetyl verliert und Monacetylamidoäthenylamidothymol bildet.

Im Folgenden fassen wir die Formeln, sowie die Bildungsgleichungen der genannten Körper zusammen:

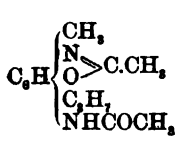
I



II



III



Bildung von I aus Diamidothymol und Essigsäureanhydrid:

$$C_6H(CH_3.NH_2.OH.C_3H_7.NH_2) + 5(CH_3CO)_2O = 5CH_3.COOH + \text{Formel I.}$$

Bildung von II aus I:

$$\text{Formel I} = (CH_3.CO)_2O + C_6H[CH_3.N:C.CH_3.O.C_3H_7.N(COCH_3)_2].$$

Bildung von III aus II durch Einw. von HCl unter Verlust von Acetyl:

$$\text{Formel II} + H_2O = CH_3.COOH + C_6H(CH_3N.C.CH_3.O.C_3H_7.NHCOCH_3).$$

In Kali lösliche Acetylderivate des Diamidothymols. Bei dem Erwärmen von überschüssigem Diamidothymolchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid auf 160° entstehen neben dem bei 132—134° schm. Monacetylamidoäthenylamidothymol drei in Kali l. Substanzen, von welchen die eine, bei 216—222° schm. *Diacetylamidodiacetylamidothymol*, $C_6H[CH_3.N(COCH_3)_2.OH.C_3H_7.N(CO.CH_3)_2]$, die zweite, bei 238—240° schm. *Diacetylamidomonacetylamidothymol*, $C_6H[CH_3.N(COCH_3)_2.OH.C_3H_7.NHCOCH_3]$, u. die dritte, bei 260—262° schm. *Monacetylamidomonacetylamidothymol*, $C_6H(CH_3.NHCOCH_3.OH.C_3H_7.NHCOCH_3)$ ist. Alle drei Substanzen l. sich in sd. W., besser noch in einem Gemisch von A. u. W. und scheiden sich beim Abkühlen in weifsen Krystallen ab. Beim Vermischen der Lsgg. mit verd. Kali werden dieselben etwas rötlich und scheiden dann auf Zusatz von Säuren Ndd. ab, während die Fll. etwas violett gefärbt bleiben. Die bei 220° u. 240° schm. Substanzen werden dabei in die bei 260° schm. übergeführt.

Die von dem Vf. in einer früheren Mitteilung gegebene Formel für das *Dinitrocarvacrol* (**90.** II. 53) wird nicht allein durch die Existenz des ebenda beschriebenen Benzenylderivats bestätigt, sondern auch durch die Darst. des *Acetylamidoäthenylamidocarvacrols*, $C_6H(CH_3.NO.C_3H_7.CH_3COHN$, welches man durch Erwärmen des

$C.CH_3$

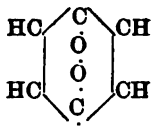
Diamidocarvacrolchlorhydrats mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 210° gewinnt. Dasselbe schm. bei 190—192°. (Gz. **20.** 417—28. 1/7. Parma. Labor. d. Univ.) SACHSSE.

G. Mazzara, *Neues Oxythymochinon.* (Gz. **20.** 475—80. — C. **90.** II. 99.) ARENDT.

G. Ciamician u. P. Silber, *Konstitution des Apiols und seiner Derivate.* (RAL. [4.] **6.** 86—94. — C. **90.** II. 433.) ARENDT.

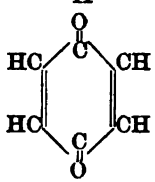
J. U. Nef, *Die Konstitution des Benzochinons.* Für das Benzochinon sind folgende drei Formeln aufgestellt worden:

I



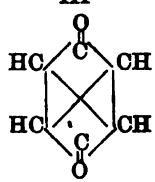
GRAEBE's Hyperoxydformel (A. **146.** 3)

II



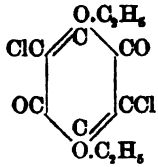
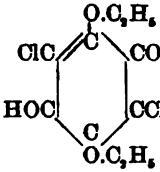
Ketonformel von FITTIG u. SIEPERMANN (A. **180.** 23).

III

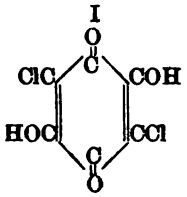
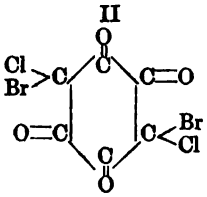


CLAUS'sche Diagonal-Ketonformel (**88.** 1028)

Für jede dieser Formeln giebt es Gründe u. Gegengründe, u. versuchte Vf., durch das Studium der Anilsäuren die Frage endgültig zu entscheiden. Zunächst wurde bewiesen, dafs die Anilsäuren zwei Hydroxylgruppen besitzen, dafs also die beiden Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden sind. Die Beweise hierfür sind folgende: 1. Der Chloranilsäureäthyläther I. (F. 105°) nimmt bei der Reduktion nur zwei Wasserstoffatome unter Bild. von Hydrochloranilsäureäthyläther II (F. 152°, KEHRMANN **90.** I. 24) auf. Letzterer kann nicht weiter oxydiert werden u. läfst sich im Gegensatze zu Chloranilsäureäthyläther in alkal. Lsg. bei Luftabschlufs unverändert kochen, so dafs demnach die Äther von Oxychinonen bedeutend unbeständiger sind, als diejenigen der Phenole. Wären im Chloranilsäureäthyläther die Äthylgruppen direkt an Kohlenstoff gebunden, so müfsten bei der Reduktion wenigstens vier Wasserstoffatome aufgenommen werden.

I  II 

2. Der Chloranilsäureäthyläther wird schon durch verd. Natronlauge in der Kälte verseift. 3. Chloranilsaures Silber liefert mit Acetylchlorid (äther. Lsg.) die Diacetylchloranilsäure, $C_6O_2.Cl_2(OCO.CH_3)_2$ (F. 182,5°, gelbe Nadeln aus Ä., resp. Bzl., die Lsgg. werden bei Ggw. von W. in Chloranilsäure u. Essigsäure zers.). Daher sind in den Äthern der Chloranilsäure die substituierenden Gruppen an Sauerstoff gebunden, u. besitzt folglich diese Säure selbst zwei Hydroxylgruppen. Die Chloranilsäure ist also p-Dichlordioxychinon, welchem, da sich die Wasserstoffatome nicht unter Bild. eines Dichinons wegoxydieren lassen, die FITTIG'sche Ketonformel I zukommt. Auch durch Behandeln des Silbersalzes der Chloranilsäure mit Brom entsteht kein Dichinon, sondern stets Dichlordibromtetraketohexamethylen II (F. 160° unter Gasentwickelung u. völliger Zers., blafsgelbe Nadeln, sechsseitige Tafeln aus CS_2, schwach grüne Fluoreszens der Lsg.), was nicht allein für die FITTIG'sche Formel, sondern auch für die Nichtexistenz einer Parabindung spricht.

I  II 

Der Hydroxylwasserstoff der Chloranilsäure wird demnach nur in Ketonsauerstoff verwandelt, wenn die an beiden gechlorten Kohlenstoffatomen frei werdenden Valenzen in entsprechender Weise gesättigt werden können; gegenseitig können sie sich nicht aufheben, d. h. es tritt keine p-Bindung ein; noch weniger können diese beiden Kohlenstoffatome als dreiwertig auftreten. Das Verhalten der Anilsäuren spricht also entschieden für die FITTIG'sche Formel des Benzochinons (s. o.), dessen zwei doppelte Bindungen noch direkt dadurch bewiesen wurden, dafs das Benzochinon (Chlf.-Lsg.) selbst mit derselben Energie, wie Äthylen, Brom ohne Entwickelung von Bromwasserstoff absorbiert, wobei Chinondibromid, $C_6H_4O_2Br_2$ (F. 86°, Nadeln), resp. Chinontetrabromid, $C_6H_4O_2Br_4$ (F. 170—175° unter HBr-Entwickelung, farblose Schuppen aus Chlf., geruchlos) entstehen. Das Chinondibromid (F. 86°) ist identisch mit dem von SARAUW (A. **209**. 111) entdeckten Körper, von welchem Forscher es wegen des eigentümlichen Verhaltens als ein isomeres Dibromhydrochinon, $C_6H_2Br(OBr)(OH)$ aufgefafst wurde. Dasselbe liefert u. a. beim Erhitzen der Lsgg. unter HBr-Abspaltung (1 Mol.) Monobromchinon (F. 56°), was dafür zu sprechen scheint, dafs ein Bromatom fester sitzt als das andere; beim gelinden Erwärmen der Eg.-Lsg. mit Zinkstaub entsteht aber aus Chinondibromid glatt reines Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$ (F. 169°). Auch bei dem Chinontetrabromid scheinen einige Thatsachen dafür zu sprechen, dafs zwei Bromatome fester sitzen, als die beiden anderen, indem z. B. beim Kochen von in A. suspendiertem Chinontetrabromid unter Zusatz von etwas W. quantitativ 2 Mol. HBr unter Bild. von p-Dibromchinon (F. 188°) u. m-Dibromchinon (F. 122°) abgespalten werden; doch entsteht auch aus dem Tetrabromid beim Behandeln mit Zinkstaub u. Eg. glatt reines Hydrochinon (F. 169°). Sonstige Derivate: 1. *Diacetylhydrochloranilsäureäthyläther*, $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OCO.CH_3)_2$ (F. 172°, farblose Prismen aus sd. A.), erhalten mittels Essigsäureanhydrid. 2. *Dimethylhydrochloranilsäureäthyläther*, $C_6.Cl_2^{3,6}(OCH_3)_2^{1,4}(OC_2H_5)_2^{2,5}$ (F. 103°, farblose Nadeln aus verd. Holzgeist), erhalten sowohl aus Chloranilsäureäthyläther als auch aus Chloranilsäuremethyläther durch Überführung in das Hydrochinon u. Erhitzen (100°) mit Ätzkali u. Jodmethyl, resp. Jodäthyl. Es verhalten sich demnach die beiden Hydroxylgruppenpaare in der Hydrochloranilsäure gleich, weshalb der Grund für die Nichtoxydierbarkeit der beiden

letzten Wasserstoffatome der Hydrochloranilsäure in den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome im Kerne zu suchen ist. 3. Tetrabromtetraketohexamethylen I (blafsgelbe Nadeln), erhalten durch Einw. von Brom auf bromanilsaures Silber, wird durch SO_2 in Bromanilsäure übergeführt u. giebt mit wenig W. unter starkem Aufbrausen (CO_2-Entw.) Tribromoxydiketopentamethylen II, eine einbasische Säure, welche mit der von HANTZSCH (**88**. 1381) beschriebenen Verb. (Tribromtriketopentamethylen) identisch ist:

I $\quad Br_2C<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>CBr_2$ $\qquad$ II $\quad Br_2C<\begin{matrix}C(OH)\\CO-CO\end{matrix}>CBr.$

Die Rk. verläuft nach den Gleichungen (Zwischenprodd. nicht existenzfähig):

$$Br_2C<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>CBr_2 + H_2O = Br_2C<\begin{matrix}C^{OH}\\OH-CO\\CO-CO\end{matrix}>CBr_2 = Br_2C<\begin{matrix}CO_2H\\COH\\CO-CO\end{matrix}>CBr_2$$

$$= Br_2C<\begin{matrix}COH\\CO-CO\end{matrix}>CBr_2 + CO_2 = BrC<\begin{matrix}COH\\CO-CO\end{matrix}>CBr_2 + HBr.$$

4. Tetrachlortetraketohexamethylen, $Cl_2C(CO-CO)_2>CCl_2$ (blafsgelbe Nadeln), erhalten aus chloranilsaurem Silber (in CS_2 suspendiert) u. trockenem Chlor, sehr hygroskopisch, wird durch Wasser in Trichloroxydiketopentamethylen übergeführt; geht mittels SO_2 nicht in Chloranilsäure über. Schliefslich sei bemerkt, dafs durch die vorliegende Untersuchung die Annahme einer Tautomerie in der Anilsäurereihe widerlegt ist. (Jpr. [2.] **42**. 161—88. 5/8. [Mai.] Worcester. Mass. U.-S. A. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Decio Bizzarri, *Neue Klasse von Akridinen. Phenylcarbazokridin.* Die Ähnlichkeit der Struktur, welche zwischen dem Carbazol u. dem Diphenylamin besteht, hat den Vf. veranlafst, die Kondensation dieser Phenylenverb. mit einbasischen organischen Säuren mittels Zinkchlorid zu untersuchen. Carbazol wurde mit Benzoësäure u. Zinkchlorid auf 120—130° erhitzt. Aus dem Reaktionsprod. liefs sich die Base $C_{19}H_{11}N$ gewinnen, deren Formel somit identisch mit der des Pyrenolin von JAHODA (**87**. 1256) ist. Die Base steht zu dem Phenylakridin in derselben Beziehung, wie das Carbazol zu dem Diphenylamin. Sie bildet ein mikrokrystallinisches, mehr oder weniger gelbliches Pulver, welches sich bei 130° merkwürdig zusammenzieht, bei 150° sich grün färbt u. bei 186,5° (nicht korr.) zu einer tief grünen Fl. schm. Bei noch höherer Temperatur zers. sich die Substanz unter Entwickelung weifser Dämpfe, die nach verbrannten Federn riechen, u. unter Bild. eines braungelben Öles. Unl. in W., wl. in A., l. in Chlf., CS_2, Bzl., Ä. etc. In Essigsäure gelöst, entsteht eine prachtvoll smaragdgrüne Färbung, welche noch bei 2 mg in 100 g des Lösungsmittels deutlich wahrnehmbar ist. Bei stärkerer Konz. wird die Lsg. dichroitisch, smaragdgrün im reflektierten, granatrot im durchfallenden Lichte.

Mit Jodmethyl auf 140° erhitzt, bildet die Base $C_{19}H_{11}N$ die Verb. $C_{19}H_{11}N.CH_3J$, die sich aus dem Reaktionsprod. durch Ä. in gelbbraunen Blättchen isolieren läfst, welche in A. u. in Essigsäure mit rotgelber Farbe sich l. Durch Kochen mit alkoh. Kali spaltet sich die Verb. in freie Base, Methylalkohol u. Jodkalium, ein Verhalten, was dem des Jodmethyldimethylanilins analog ist. Durch einfaches Erwärmen entwickelt sich Jodmethyl u. freie Base. Die Salze der Base $C_{19}H_{11}N$ sind sehr leicht zersetzbar, u. zwar nicht allein durch W., sondern auch durch A. Sie können nur bei Ggw. überschüssiger Säure bestehen. Die Bild. der Base erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{13}H_9N + C_7H_6O_2 = C_{19}H_{11}N + 2\,H_2O,$$

u. der Mechanismus der Rk. ist derselbe, wie bei der Bild. des Phenylakridins, wes-

halb die Base als ein Glied einer neuen Gruppe von Akridinen, der *Carbazokridine*, angesehen werden kann.

Von Derivaten des Carbazols durch Substitution des H mit organischen Säureradikalen ist nur das Acetylcarbazol von GRAEBE u. GLASER bekannt. Benzoylchlorid reagiert nur langsam auf Carbazol. Man erhält aber *Benzoylcarbazol*, wenn man Carbazol mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 240° erwärmt u. dann das Prod. nach Auswaschen mit verd. Sodalsg. aus sd. A. umkrystallisiert. Es krystallisiert in weifsen Prismen, wl. in k. A., löslicher in sd. A., l. in Bzl., Ä., Chlf., CS_2 u. PAe. F. 95,5°. Formel $C_{19}H_{13}NO$ oder $(C_6H_4)_2$.N.CO.C_6H_5. Erwärmt man Benzoylcarbazol mit Zinkchlorid, so erhält man die Base $C_{19}H_{11}N$.

Bei Behandlung des Phenylcarbazokridins, $C_{19}H_{11}N$, in essigsaurer Lsg. mit Zn erhält man das *Hydrophenylcarbazokridin*, $C_{38}H_{24}N_2$, unl. in W., l. in Essigsäure, A. u. Ä., reduziert in alkoh. Lsg. Silbernitrat, F. 172°. Ohne basische Eigenschaften. (Gz. **20**. 407—17. 1/7. Turin. Techn. Inst.) SACHSSE.

Siro Grimaldi, *Diamylphenylhydrazon*. Nachdem Vf. das Nonylmethylphenylhydrazon erhalten hatte (**90**. I. 1023), suchte er das Hydrazon des Diamylketons darzustellen, welchem nach der Nomenklatur von FISCHER die Bezeichnung *Diamylphenylhydrazon* zukommt u. welches mit dem Nonylmethylphenylhydrazon isomer sein mufs. Das Diamylketon oder Capron wurde durch Destillation von Calciumcapronat dargestellt. Dasselbe verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin, die Elimination von W. beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur u. vollzieht sich weiter unter starker Wärmeentwickelung. Das entstandene Hydrazon hat die Formel $C_{17}H_{28}N_2$ u. bildet sich demnach nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}.CO.C_5H_{11} + C_6H_5.NH.NH_2 = (C_5H_{11})_2.C.N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

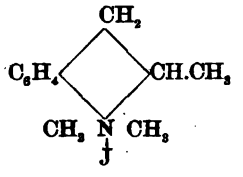
Es bildet eine ölige, rötlich gefärbte Fl. von starkem, angenehmem Geruche u. brennendem Geschmacke, mit neutraler Rk. Unl. in W., l. in Ä., A., Chlf. u. ähnlichen Lösungsmitteln. D_0. 0,938 96, bei −9,5° noch nicht fest. (Or. **13**. 190—93. Juni. Siena. Univ.-Lab.) SACHSSE.

A. Oglialoro u. **E. Rosini**, *o-Nitrophenylzimmtsäure und Hydrophenylcarbostyril*. Die genannte Säure wurde durch Einw. von o-Nitrobenzaldehyd auf Natriumphenylacetat bei Ggw. von Essigsäureanhydrid in gewöhnlicher Weise dargestellt. Die gereinigte o-Nitrophenylzimmtsäure bildet kleine, prismatische Krystalle von strohgelber Farbe, welche bei 195—196° (nicht korr.) schm. u. in k. u. warmem W. wl., in A., namentlich in der Wärme, leicht l. sind. Die Zus. entsprach der erwarteten Formel $C_{15}H_{11}NO_4$. Neben der o-Nitrophenylzimmtsäure hatte sich auch etwas o-Nitrozimmtsäure gebildet, wahrscheinlich, weil das angewandte Na-Phenylacetat mit etwas Acetat verunreinigt war. Es ist indes hervorzuheben, dafs bei anderweiten Verss., die einer der Vff. zusammen mit BAKUNIN machte u. die bald veröffentlicht werden sollen, das Prod. der Einw. von p-Nitrobenzaldehyd auf Na-Phenylacetat keine p-Nitrozimmtsäure enthielt, während bei der Anwendung von m-Nitrobenzaldehyd sich wieder etwas m-Nitrozimmtsäure gebildet hatte. Demnach rührte in allen drei Fällen das angewandte Na-Phenylacetat von derselben Darst. her, u. die Versuchsbedingungen waren nicht verschieden. Aufser der o-Nitrozimmtsäure fand sich unter den Reaktionsprodd. noch eine andere, bei 150° schm. Substanz vor, auf welche Vff. in einer weiteren Mitteilung zurückkommen werden.

Bei der Rd. der o-Nitrophenylzimmtsäure durch Natriumamalgam bildet sich neben anderen Prodd. hauptsächlich *Hydrophenylcarbostyril*, $C_{15}H_{13}NO$. Dasselbe l. sich leicht in A., Chlf. u. Bzl., l. sich aber wenig in Ä. u. noch weniger in PAe. Aus A. u. W., in gleichen Teilen gemischt, umkrystallisiert, erhält man es in gelblichen, seideglänzenden Nadeln. Der Beweis, dafs wirklich die Substanz Hydrophenylcarbostyril sei, wäre erbracht, wenn man durch Schmelzen derselben mit Kali Hydro-

phenylindol erhalten würde. Vff. werden diesen Vers. anstellen, sobald sie über das hinreichende Material verfügen. (Gz. **20**. 396—402. 1/7. Neapel. Laborat. der Univ.) SACHSSE.

C. Zatti u. **A. Ferratini**, *Einwirkung von Methyljodid auf Hydro-α-methylindol.* Ein Teil Hydro-α-methylindol wurde mit drei Teilen Jodmethyl zwanzig Minuten lang am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich ein im Überschusse des Methyljodids unl. Öl abscheidet, welches an der Luft leicht veränderlich ist u. sich rot färbt. Das durch Destillation von dem überschüssigen Jodid befreite Öl erstarrt zu einer nach Indol riechenden, krystallinischen M., welche, aus A. umkrystallisiert, bei 200—202° schm. Die Substanz hat die Formel $C_{11}H_{16}NJ$. Sie hat alle Eigenschaften des Jodids einer organischen Ammoniumbase u. l. sich in W. u. in A. Die Konstitutionsformel ist die nebenstehende.



Das entsprechende Hydrat erhält man durch Zers. des Jodids mit feuchtem Silberoxyd. Das betreffende Filtrat giebt beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand, welcher zerfließlich ist u. CO_2 aus der Luft anzieht. Ein anderer Teil des Jodides wurde in wss. Lsg. mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, wobei Umsetzung in ein zerfließliches Chlorid erfolgte, von welchem Vff. noch das Gold- u. das Platindoppelsalz namentlich auch mit bezug auf seine krystallinischen Eigenschaften genauer beschreiben. Die alkoh. Fl., welche bei der Reinigung des Jodids übrig bleibt, giebt beim Eindampfen eine ölige Fl. von starkem Indolgeruche. Durch Kali erhält man daraus ein Öl von gleichem Geruche, dessen Reinigung indes Schwierigkeiten machte. (RAL. **6**. 463—66. 18/5.) SACHSSE.

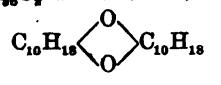
Luigi Pellegrini, *Darstellung von Terpinol.* Nach TILDEN entsteht bei der Darst. des Terpins nach der Methode von WIGGERS zuerst Terpinol, alsdann durch Behandlung einer alkoh. Lsg. dieser Verb. mit Salpetersäure erhält man Krystalle von Terpin (vgl. **79**. 375). TILDEN hält hierbei die Existenz einer intermediären Verb. zwischen Terpinol u. Äthylnitrat für möglich. Dieselbe könnte nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16} + HO.NO_2 + C_2H_5OH = C_{10}H_{16}{<}^{O.C_2H_5}_{O.NO_2}$$

entstehen, u. würde durch Verseifung mit W. Salpetersäure u. A. regenerieren unter Entstehung von Terpin:

$$C_{10}H_{18}{<}^{OC_2H_5}_{ONO_2} + 2H_2O = C_{10}H_{18}(OH)_2 + C_2H_5OH + NO_2OH.$$

Der nämliche Forscher hat dem Terpinol einen K. u. eine Zus. gegeben, die von den Angaben anderer ganz verschieden ist. Das Terpinol von TILDEN hat die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ u. einen K. von 220°. Die Konstitution würde dann die nebenstehende sein.



Daraus folgt, daß TILDEN das Terpinol als den Ä. eines Terpilenglykols ansieht, welches von dem Terpin dargestellt wird. In der That kann man nach der Methode von LIST Terpin in Terpinol durch Wasserentziehung mit Salzsäure oder Schwefelsäure umwandeln:

$$2[C_{10}H_{18}(OH)_2] = C_{10}H_{18}.O_2.C_{10}H_{18} + 2H_2O.$$

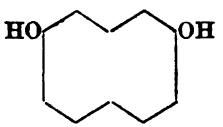
Die Methode von LIST verlangt die vorgängige Darst. des Terpins. Um diesen Weg abzukürzen, ging Vf. von dem Gedanken aus, die präsumptive Verb. von Terpinol mit Äthylnitrat nach folgender Gleichung zu zers.:

$$2\left[C_{10}H_{18}{<}^{OC_2H_5}_{ONO_2}\right] + 2H_2O = C_{10}H_{18}{<}^{O}_{O}{>}C_{10}H_{18} + 2C_2H_5OH + 2NHO_2H,$$

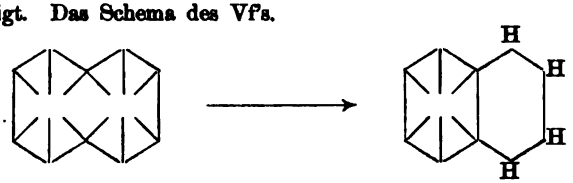
so daſs also auf 1 Mol. der fraglichen Verb. nur 1 Mol. W. einwirkt. Die letztere wurde dargestellt durch Einw. von Terebenten, A. u. Salpetersäure in molekularen Verhältnissen. Die Rk. beginnt bei 20°, worauf die Temperatur auf 50—60° steigt. Man erhält so die Verb. $C_{10}H_{18}.OC_2H_5.ONO_2$, von stechendem Geruche, u. immer verunreinigt mit anderen Prodd. Über 75° zers. sie sich mit Explosion. In Berührung mit wenig W. in der Kälte zers. sie sich zu A., Salpetersäure u. einer öligen Substanz, welche Vf. als das gesuchte Terpinol erkannte. Dasselbe sd. zwischen 210 bis 220° u. hat ein D. von 0·98.) (Or. **13**. 194—96. [Juni.] Mailand.) SACHSSE.

Eugen Bamberger, *Über die Konstitution des Naphtalins.* Vf. antwortet der Kritik von Ad. CLAUS (**90**. II. 346) mit einer Gegenkritik, in welcher die Hauptpunkte jener einzeln erörtert werden. Es ergiebt sich aus derselben im Ganzen folgendes: Die Auffassung von A. CLAUS von der Konstitution des Naphtalinkernes läſst sich nur mühsam u. zwangsweise mit folgenden Thatsachen vereinigen: 1. Die beiden Systeme des Naphtalins verhalten sich durchaus gleichartig u. beide wesentlich abweichend von demjenigen des Benzols. 2. Unter gewissen Bedingungen lassen sich nicht mehr als vier Atome Wasserstoff additionell einführen. 3. Die spezifischen Benzolreaktionen kommen erst nach der Hydrierung zum Vorschein.

ad 1. Daſs die Zahl zwei der Monosubstitutionsprodd. niemals überschritten worden ist u. ferner, daſs im 2,7Dioxynaphtalin:



beide Hydroxylgruppen den spezifischen Charakter des β-Naphtols besitzen, findet nur durch die Annahme der symmetrischen Struktur eine einfache Erklärung, während die asymmetrische Struktur des Naphtalins hierbei Umlagerungen verlangt, deren Annahme durch keine Thatsachen hinsichtlich der asymmetrischen Struktur gestützt wird. — ad 2 u. 3. Die von CLAUS bei den Reduktionsgleichungen gegebenen Formeln liefern keinen Ausdruck von der Gesamtheit ihrer Funktionen, indem man erwartet, daſs ein Körper, in dessen Formel ein Benzolring figuriert, auch Benzolfunktionen zeigt. Das Schema des Vf's.

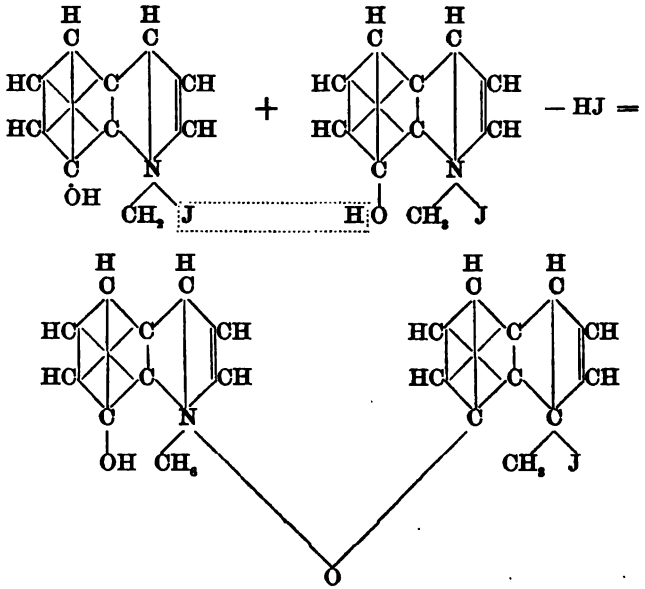


enthält ja einen „verschleierten" Benzolring, welcher erst durch die vier Wasserstoffatome aus seinem latenten Zustante erlöst wird, weshalb Verf. dasselbe für zweckmäſsiger, als das von CLAUS hält.

Vf. bevorzugt unter den verschiedenen Formelbildern, welche denselben Gedanken veranschaulichen, das zentrische Symbol, ohne einen besonderen Wert auf ein solches Bild zu legen. Hinsichtlich des von CLAUS gemachten Vorwurfes, daſs die Hypothese von den zentrischen Bindungen mystisch u. für den Chemiker geradezu unverständlich sei, bemerkt schlieſslich Vf., daſs er überzeugt sei, daſs nicht die Ringform, auch nicht die Gruppierungsart der Kohlenstoffbindungen, sondern ein besonderer (potentieller) Zustand der Valenzen die aromatischen Eigentümlichkeiten bedingt. Verf. unterscheidet zwischen einem aktuellen Valenzzustand in der aliphatischen u. einem potentiellen Valenzzustand in der Benzolreihe u. überläſst es der weiteren Entwicklung der Wissenschaft, für diese Zustände scharfe Definitionen zu schaffen. (Jpr. [2.] **42**. 188—206. 5/8.) WACHTER.

Ad. Claus u. H. Howitz, LXVII. *Über die Halogenalkylate von o-Oxychinolin und p-Oxychinolin.* Nach LIPPMANN u. FLEISSNER (**89**. II. 877) soll die Einw. von

Jodmethyl auf o-Oxychinolin nicht in Gestalt einer einfachen Addition verlaufen, sondern hierbei sich eine molekulare Verb. von Methoxychinolinjodhydrat + Oxychinolinjodmethylat, $[C_9H_6(OCH_3)N.HJ + C_9H_6(OH)N.CH_3J$, bilden, welcher Verb. in der Kälte nur die Hälfte des Jods, beim Kochen alles Jod, durch Alkalien entzogen wird. Vff. wiesen nun nach, daſs die Addition der Halogenalkyle (Jodmethyl) zu o-Oxychinolin in durchaus normaler einfacher Weise erfolgt, und daſs aus zwei Molekülen des so gebildeten *Oxychinolinjodmethylats*, $C_9H_6(OH)N.CH_3J + H_2O$ (Verlust des W. bei 110°; F. der wasserfreien Verb. 170°, Zers. beginnend bei 140°, prismatische, bez. tafelförmige, gelbe Krystalle aus W.), bei Einw. von kalter Kalilauge in folgender Rk. je 1 At. J, bez. 1 At. H herausgenommen werden, worauf die beiden Reste sich zu einer salzartigen Verb. vereinigen:



Dieser Körper, das rote Jodid, $C_{20}H_{19}N_2O_2J$ (Zers. gegen 215°, rote Nadeln), genannt, liefert a) mit Jodwasserstoffsäure wieder das ursprüngliche gelbe Jodmethylat, b) mit Salzsäure unter Zerlegung Jodmethylat neben Chlormethylat (s. u.) nach der Gleichung:

$$HO.C_9H_6N.CH_3.O.C_9H_6N.CH_3J + HCl = HO.C_9H_6N.CH_3Cl + HO.C_9H_6N.CH_3J,$$

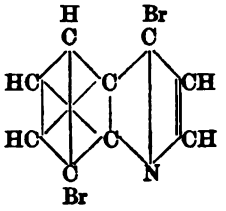
c) mit Jodmethyl (bei 100° im geschlossenen Rohr) nicht eine einheitliche Verb. von Jodmethylat des Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylats, sondern in Übereinstimmung mit der Theorie ein Gemisch nach gleichen Molekülen von *Oxychinolinjodmethylat* und *Methoxychinolinjodmethylat*, $CH_3O.C_9H_6N.CH_3J + H_2O$ (Krystallwasserverlust bei 100°, F. ca. 160° unter Zers., hellgelbe Blättchen aus W.) nach der Gleichung:

$$HO.C_9H_6N.CH_3.O.C_9H_6N.CH_3J + CH_3J = HO.C_9H_6N.CH_3J + CH_3O.C_9H_6N.CH_3J.$$

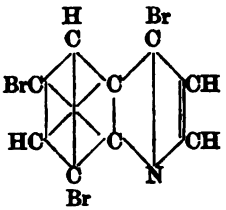
Derivate: 1. o-Oxychinolinchlormethylat, $C_9H_6(OH)N.CH_3Cl + 2H_2O$ (Wasserverlust bei 100°, F. gegen 260° unter Zers., hellgelbe Nadeln oder Prismen, ll. in W.), erhalten aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber. 2. Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO.CH_3Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (Zers. bei gegen 250°, rötliche Prismen aus h. W., resp. sd. Weingeist), aus dem hellgelben Chlormethylat. — Beim Erhitzen der molekularen

Mischung von Jodmethyl und p-Oxychinolin erhält man *p-Oxychinolinjodmethylat*, $HO.C_9H_6N.CH_3J$ mit 1 Mol. H_2O aus W. (Zers. bei 225—230°; Wasserverlust bei 100°, rötlich gelbe Prismen oder Säulen), aus sd. absol. A. ohne Krystallwasser (grünlichgelbe Blättchen). Aus dem Jodmethylat entsteht mittels Chlorsilber das *p-Oxychinolinchlormethylat*, $HO.C_9H_6N.CH_3Cl + H_2O$ (gelbliche Säulen und Prismen aus W.). Diese beiden Alkylate verhalten sich gegen Alkalien anders als die Derivate des o-Oxychinolins, indem z. B. aus dem Jodmethylat des p-Oxychinolins durch Kali, resp. schon durch Ammoniak ein jodfreies Methylderivat des p-Oxychinolins entsteht, welches sich mit Basen u. mit Säuren verbindet. Die Unters. wird fortgesetzt. (Jpr. [2.] **42**. 222—33. 5/8. [Mai.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus und **Ad. Welter**, LXVIII. *Über gebromte Derivate des Chinolins.* (Zweite Mitteilung.) (S. **90**. I. 40.) Mit dem o-γ-Dibromchinolin:



(F. 101—102°, seideglänzende Nadeln aus A., ll. in Ä., A., Chlf.), welches durch Überführung von o-Bromchinolin in Hydrobromatdibromid (F. bei ca. 70° unter Zers., rote Prismen u. Tafeln, s. **87**. 1506), Erhitzen des Additionsprod. auf 200°, Behandeln mit Natronlauge, Dest. mit Wasserdampf u. fraktioniertes Ausfällen aus der HCl-Lsg. gewonnen wird, sind von den 21 isomeren Dibromchinolinen 10 bekannt. Die noch fehlenden 11 haben ein Bromatom in α- oder β-Stellung, von welchen die ersteren durch Darst. der Monobromcarbostyrile (durch Addition von unterchloriger Säure zu den Monobromchinolinen) und Erhitzen dieser mit Bromphosphor gewonnen werden. Genau untersucht sind bis jetzt: a) p-Bromcarbostyril (F. 266°); p-α-Dibromchinolin (F. 165—166°); b) m-Bromcarbostyril (F. 288°); m-α-Dibromchinolin (F. 134°). Derivate des o-γ-Dibromchinolins: 1. Salzsaures Salz, $C_9H_5Br_2N.HCl$ (F. 141 bis 142°, Prismen); 2. Schwefelsaures Salz (F. 206°); 3. Nitroverbindung $C_9H_4Br_2NO_2N$ (gelbe Nadeln), erhalten mittels Salpeterschwefelsäure; 4. Amidoverb. (F. 170°, farblose Nädelchen). — Wird γ-Bromchinolin entweder mit 2 Mol. Br in Eg-Lsg. zum Sieden oder bei Ggw. einer bestimmten Menge W. (1 oder 2 Mol. Brom und W.), 6—8 Stunden auf 120—130° erhitzt, so entsteht neben Dibrom- u. höher bromierten Prodd. als Hauptprod. o-p-γ-Tribromchinolin:



(F. 169—170°, seideglänzende Nadeln aus sd. absol. A., ll. in h. A., Ä., Chlf. u. konz. Säuren), erhalten aus dem Gemisch durch Dest. mit Wasserdampf und fraktioniertes Fällen der HCl-Lsg. der weißen Flocken mit W., Reinigen durch Lsg. in kalter rauchender HNO_3, Ausfällen mit W. Das o-p-γ-Tribromchinolin wird durch Kaliumpermanganat (2%ig) in verdünnter Schwefelsäure zu Kohlensäure, Stickstoff u. W. oxydiert, durch wss. Kalilauge nicht angegriffen, verliert dagegen beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Brom. Derivate des o-p-γ-Tribromchinolins: 1. Salzsaures Salz (silberglänzende Schuppen, Tafeln, Prismen); 2. Nitroprod. I. $C_9H_3Br_2(NO_2)N$ (F. 216°, meist grüne, sechsseitige Tafeln oder Prismen aus Chlf., unl. in A., Ä. u Mineralsäuren); 3. Amidoprod. aus dem Nitroprod. I. $C_9H_3Br_2.NH_2N$ (F. 196°, seidenweiche, gelbe Nädelchen, ll. in A., Ä. u. Chlf., kaum l. in h. W.); 4. Nitroprod. II (F. 195°, farblose Nädelchen, ll. in Chlf., Ä., A. u. in nicht zu verd. Mineralsäuren). Beide Nitroprodd., I u. II. werden am besten durch Erhitzen (Wasserbad) des o-p-γ-Tribromchinolins mit Salpeterschwefelsäure erhalten u. durch A. getrennt. — Durch Behandeln der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Bromierungsprodd. des γ-Bromchinolins mit konz. Salzsäure u. fraktioniertes Fällen mit W. gewinnt man γ-Tetrabrom-

chinolin, $C_9H_3Br_4N$ (F. 197—198°, weiße Nadeln, ll. in h. A., Ä., Chlf.). Die Unters. wird fortgesetzt. (Jpr. [2.] **42**. 233—47. 5/8. [Mai.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

W. H. Perkin, jun., *Berberin.* In Fortführung der früher mitgeteilten Unterss. (**89**. I. 77 u. 323) hat Vf. große Mengen Berberin der Oxydation durch Permanganat unterworfen; die besten Resultate wurden bei Anwendung von 7 g Berberin, 9 g Kaliumpermanganat und 1 g Kaliumcarbonat bei jeder Operation erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde zur Lsg. von MnO_2 mit SO_2 behandelt und der gelbe Nd. wurde von der gelben Fl. A durch Filtration getrennt. Ein Teil des Nd. wurde durch Behandlung mit Natriumcarbonatlösung in Lsg. gebracht, B, unl. blieben *Berberilsäureanhydrid*, $C_{20}H_{17}NO_8$, F. 236—237°, *Berberal*, $C_{20}H_{17}NO_7$, F. 150°, eine neue, in W. swl., in gelben Tafeln krystallisierende Base $C_{20}H_{19}NO_9$ u. eine kleine Menge von zwei anderen Körpern. Die alk. Lsg. B enthält hauptsächlich *α-Berberilsäure*, $C_{20}H_{19}NO_9$. Aus der Lsg. A scheidet sich beim Eindampfen ein Nd. aus, der anorganische Substanz, Berberilsäureanhydrid und einen in glänzenden gelben Tafeln krystallisierenden Körper der Zus. $C_{20}H_{17}NO_8$ enthält; das weiter eingeengte Filtrat des Nd. wurde mit Ä. ausgezogen, der Ä. wurde verdampft u. der Rückstand mit W. aufgenommen. Das in Lsg. gegangene, C, wurde von dem unl. Teil, D, durch Filtration getrennt. D löst sich größtenteils in verd. Sodalösung auf, E, u. es bleibt ein Rückstand, aus dem durch Eisessig eine krystallinische, bei 167° schm. Substanz $C_{10}H_8O_5$ ausgezogen werden kann. Dieser Körper löst sich in Alkalien unter Bildung einer bei 147° schm. Säure. Aus der alk. Lsg. E fällt auf Zusatz von HCl ein amorpher Nd., welcher aus Eisessig in farblosen glänzenden Tafeln der Zus. $C_{20}H_{15}NO_7$ erhalten werden kann; es ist eine einbasische Säure mit sehr charakteristischen Salzen. Die wss. Lsg. C enthält eine Base $C_{10}H_9NO_5$, die durch Natriumcarbonat ausgefällt werden kann u. zwei Säuren vom F. 180°, deren eine *Hemipinsäure* ist, während die andere, $C_6H_6O_6$, wahrscheinlich mit der von FREUND u. LACHMANN (**89**. II. 763) aus Hydrastinin erhaltenen *Hydrastinsäure*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(COOH)_2$ identisch ist.

Das *Berberilsäureanhydrid*, $C_{20}H_{17}NO_8$, F. 236—237°, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin; mit Essigsäureanhydrid gekocht, geht es in das Acetat $C_{20}H_{16}NO_7$ $(C_2H_3O_2)$, F. 140°, über, welches durch verd. h. H_2SO_4 wieder in Essigsäure u. das Anhydrid gespalten wird. Durch PCl_5 wird das Anhydrid in das bei 167° schm. Chlorid $C_{20}H_{16}NClO_7$ übergeführt, welches durch W. wieder in das Anhydrid verwandelt wird. Löst man das Anhydrid in h. verd. Natronlauge und fällt durch Zusatz von Säuren, so scheidet sich *β-Berberilsäure*, $C_{20}H_{19}NO_9$, aus, eine mit *α*-Berberilsäure vom F. 140° isomere Verb., F. 180°. Durch Fällung der neutralen Lsg. des Ammonsalzes der Säure mit verschiedenen Körpern entstehen Salze, die aber nicht von der *β*-Berberilsäure sich ableiten, sondern ein Mol. W. weniger enthalten und demnach Derivate des Anhydrids sind. Durch Umsetzung des Silbersalzes $C_{20}H_{16}AgNO_8$ mit Methyljodid entsteht der bei 178—179° schm. Methyläther, $C_{20}H_{16}(CH_3)NO_8$; derselbe enthält drei Methoxylgruppen, von denen zwei zum Berberinmolekül gehören, woraus sich ergiebt, daß die Methylgruppe nicht an Stickstoff gebunden sein kann.

Wird *β*-Berberilsäure mit 5%iger H_2SO_4 gekocht, so l. sie sich vollständig und zerfällt in Hemipinsäure u. eine *Base* nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{19}NO_9 + H_2O = C_{10}H_{10}O_6 + C_{10}H_{11}NO_4.$$

Die Base krystallisiert, aus dem Sulfat durch Barytwasser in Freiheit gesetzt, in großen, monoklinen Tafeln vom F. 180—182° mit einem Molekül W. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_4HCl)_2PtCl_4$, hat F. 220°. Durch Salpetrigsäure wird die Base in die Substanz $C_{10}H_8O_4$ verwandelt. Durch Erhitzen auf 180° oder beim Digerieren

mit konz. Kalilauge oder bei längerem Kochen der wss. Lsg. spaltet die Base 1 Mol. W. u. geht in die *neue Base* $C_{10}H_9NO_3$, F. 182°, über. Dieselbe ist von schwach basischer Natur, sehr beständig u. wird beim Kochen mit verd. HNO_3 in ein *Nitroderivat*, $C_{10}H_8(NO_2)NO_3$, F. 175—180°, verwandelt. Wird die Base in viel verd. HCl gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht ein Nd. der bei 195—196° schm. *Nitrosoverbindung*, $C_{10}H_8(NO)NO_3$, welche beim Kochen mit verd. Natronlauge nach der Gleichung zerfällt:

$$C_{10}H_8(NO)NO_3 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + N_2.$$

Der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ ist ll. in W. und den meisten Lösungsmitteln und hat F. 146°. Er ist eine einbasische Säure u. bildet charakteristische Salze. Bei Erhitzung auf 150° oder beim Kochen mit W. bildet sich das bei 126° schm. Anhydrid $C_{10}H_8O_4$, welches mit HNO_3 die bei 197° schm. Nitroverb. $C_{10}H_7(NO_2)O_4$ giebt. Bei Erhitzung mit Kali geht die Substanz in ein Gemisch von Brenzkatechin u. Protokatechusäure über. Bei Behandlung mit HJ wird kein Methyljodid entwickelt; der Körper enthält also keine Methoxylgruppen. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170—175° wird Kohlenstoff abgespalten und es entsteht die Verb. $C_9H_8O_4$, F. 220—225°, welche in wss. Lsg. mit Eisenchlorid die Brenzkatechinreaktion giebt.

Aus allem geht hervor, daſs in sämtlichen Derivaten die Piperonylgruppe $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_4$ enthalten ist und Vf. giebt deshalb den beschriebenen Substanzen die folgenden Strukturformeln:

$C_{10}H_{11}NO_4 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{COOH}_{CH_2.CH_2.NH_2}$, ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäure,

$C_{10}H_9NO_3 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO—NH}_{CH_2—CH_2}$, ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrrid,

$C_{10}H_{10}O_5 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{COOH}_{CH_2.CH_2.OH}$, ω-Hydroxyäthylpiperonylcarbons.,

$C_{10}H_8O_4 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO—O}_{CH_2—CH_2}$, ω-Hydroxyäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid,

$C_9H_8O_4 = {}^{OH}_{OH}>C_6H_2<^{CO—O}_{CH_2—CH_2}$, ω-Hydroxyäthylpyrokatechincarbonsäureanhydrid.

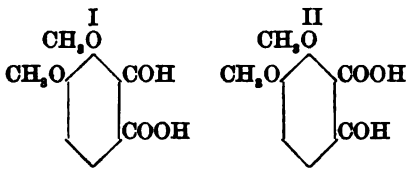
Ist diese Auffassung richtig, so muſs der von Freund u. Will als Oxyhydrastinin beschriebene, bei Einw. von Kalilauge auf Hydrastinin erhaltene Körper (87. 1398.), für den diese Autoren die Formel $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO—N.CH_3}_{CH_2-CH_2}$ erwiesen haben, ein Methylderivat des Körpers $C_{10}H_9NO_3$ sein u. aus diesem erhalten werden können. In der That gelang es, Oxyhydrastinin aus der Verb. $C_{10}H_9NO_3$ zu gewinnen. Es wurde der Körper $C_{10}H_8O_4$ durch Behandlung mit PCl_5 in das bei 159° schm. Chlorid, $C_{10}H_9O_4Cl$, übergeführt, u. dieses wurde in den Methyläther, F. 83°, verwandelt; der letztere ging bei mehrstündiger Erhitzung mit Methylamin auf 130° u. Kochen des Prod. mit alkoh. Kalilauge fast quantitativ in Oxyhydrastinin, F. 98°, über nach der Gleichung:

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO_2CH_3}_{CH_2.CH_2.Cl} + NH_2.CH_3 =$$

$$HCl + CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO_2.CH_3}_{CH_2.CH_2.NH.CH_3} = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO—NCH_3}_{CH_2-CH} + CH_3OH.$$

Berberal, $C_{20}H_{17}O_7$, F. 150°, wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in die oben beschrie-

bene Base $C_{10}H_9NO_3$ u. in die neue einbasische Säure $C_{10}H_{10}O_5$, F. 121°, gespalten. Die Säure enthält, wie sich bei Behandlung mit HJ ergab, zwei Methoxylgruppen, beim Schmelzen mit Kali entsteht Protokatechusäure, beim Digerieren mit Kalilsg. *Veratrinsäure*, $(CH_3O)_2C_6H_3.COOH$, F. 177—178°, in fast theoretischer Ausbeute. Mit Hydroxylamin bildet die Säure $C_{10}H_{10}O_5$ das Hydroxim, $C_{10}H_{11}NO_5$, welches bei 124° schm., dann wieder erstarrt u. erst bei 213° wieder schm.; es geht dabei in *Hemipinimid*, F. 224—226° über. Durch Natriumamalgam wird die Säure $C_{10}H_{10}O_5$ in eine Säure verwandelt, die, aus alkal. Lsg. ausgeschieden, sofort W. verliert u. in *Pseudomeconin* übergeht, welches F. 122—123° hat u. mit dem von SALOMON (**87**. 634) beschriebenen Prod. $\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O$ vollkommen identisch ist. Demnach muſs der Säure $C_{10}H_{10}O_5$ die Formel I



zukommen, u. sie steht mithin zur Opiansäure (Formel II) in naher Beziehung, welche sich auch darin äuſsert, daſs beide Mekonine liefern u. mit Hydroxylamin Hydroxime, die bei Erhitzung in Hemipinimid übergehen. Vf. nennt deshalb die Säure Pseudopiansäure.

Das Berberal, welches bei der Hydrolyse Pseudopiansäure und die Base $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO-NH\\CH_2-CH_2\end{matrix}$ liefert, muſs also die Formel haben:

$$\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO.C(OH)\\CO.N.CH_2.CH_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2.$$

Das Berberilsäureanhydrid liefert bei der Hydrolyse Hemipinsäure und die Base $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}COOH\\CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}$, seine Formel ist demnach wahrscheinlich:

$$\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO.NH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>O>\begin{matrix}CO\\C_6H_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2.\end{matrix}$$

Für das Berberin ergiebt sich, daſs es sein Färbevermögen nicht der Ggw. einer Chinongruppe verdankt, daſs es ein Isochinolinderivat ist, u. daſs es in nächster Beziehung zum Hydrastin, Narkotin u. Papaverin steht. Es hat wahrscheinlich die Konstitution:

$$\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}C.CH\\C.N.CH_2.CH_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2.$$

(LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 106—9.) BODLÄNDER.

F. Marino Zuco, *Neues Alkaloid aus Chrysanthemum cinerariaefolium*. In einer früheren Mitteilung (**89**. II. 145) hat Vf. mitgeteilt, daſs sich aus dem Ätherextrakte der Blüten dieser Pflanze zwei krystallinische Substanzen isolieren lassen, von welchen die eine ein Paraffin, die andere ein höheres Homologes des Cholesterins ist. Aus den mit Ä. erschöpften Blüten hat Vf. weiter mit A. ein Glykosid ausgezogen, welches krystallisiert, bisher aber nur in so kleinen Mengen erhalten wurde, daſs eine ausführliche Unters. unterbleiben muſste. Die Auszüge enthalten ferner ein neues Alkaloid, welches Vf. als *Chrysanthemin* bezeichnet. Dasselbe l. sich sehr leicht in W., u. die Lsg. kann ohne Veränderung auf dem Wasserbade eingedampft werden, wobei die Substanz, wenn sie rein ist, als farbloser Sirup zurückbleibt. Der gröſste Teil der Salze sind l. in W., A. u. Ä. u. unkrystallinisch. Das einzige Salz von charakteristischen Eigenschaften ist das Chloraurat. Dasselbe krystallisiert in kleinen Nädelchen von goldgelber Farbe, ll. in h. W., wl. in k. W., ll. in A. und

ziemlich l. in einem Gemisch gleicher Volumteile von A. u. Ä. Von Jodwismutkalium wird das neue Alkaloid pomeranzengelb, von Jodkaliumquecksilber gelblichweifs gefällt. Platinchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure u. Phosphorwolframsäure geben keine Ndd. Die Analyse des Goldsalzes führte zu der Formel: $C_{14}H_{20}O_2N_2Au_2Cl_6$, das Chlorhydrat des Chrysanthemins hat also die Zus.: $C_{14}H_{20}O_2N_2Cl_2$. (RAL. 6. 571—75.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. O'Sullivan u. Fred. W. Tompson, *Invertase, ein Beitrag zur Geschichte eines Enzyms oder unorganisierten Fermentes.* Preſst man gepulverte Gerste u. läſst sie bei gewöhnlicher Temperatur einen bis zwei Monate stehen, so verwandelt sie sich, ohne zu faulen, in eine schwere gelbe Fl., aus der man durch Filtration eine klare helle Fl. von D. 1,080 abscheiden kann, welche in hohem Grade das Vermögen zeigt, Rohrzucker zu hydrolysieren. Fügt man zu der Mischung A. hinzu, bis der Gehalt daran 47% beträgt, so fällt der *Invertase* genannte Körper aus, der als solcher schon in der Gerste enthalten ist u. auf welchen das Inversionsvermögen derselben u. der daraus dargestellten Fl. zurückzuführen ist. Der Körper wird durch A. von 47% gewaschen, durch absoluten A. entwässert u. durch 10—20%ig. A. gelöst. In der Gerste bestehen 2—6% der Trockensubstanz aus Invertase, u. diese kann auf diesem Wege bis auf einen Verlust von 12,3% vollständig isoliert werden. Im reinen Zustande ist Invertase sehr unbeständig, u. es bilden sich bei ihrer Zersetzung mehrere Prodd. von wechselndem Stickstoffgehalte, von denen keines Rohrzucker zu invertieren vermag. Eines dieser Prodd. ist in W. unl. u. enthält 8,35% N, es gleicht sehr dem Eiweifskörper der Gerste u. die Vff. nennen es *α-Invertan.* Die anderen Prodd. sind in W. l. u. zerfallen in α-Invertan u. Körper von geringerem Stickstoffgehalte. Sie werden von den Vff. als Glieder der Invertanreihe aufgefaſst, deren erstes Glied das α-Invertan, deren zweites die Invertase oder β-Invertan ist, u. deren andere Glieder als γ-, δ-, ε-, ζ-, η-Invertan bezeichnet werden. Sie bestehen wahrscheinlich aus Verbb. von Gerstenalbumin mit einem Kohlehydrat von 43,22% C u. 6,28% H, so daſs α-Invertan 3 Teile des Albumins u. 4 Tle. des Kohlehydrates, η-Invertan 18 Tle. des letzteren u. 1 Tl. Albumin enthält, Invertase aber aus 5 Tln. α-Invertan u. einem Teile η-Invertan zusammengesetzt ist.

Für die Einw. von Invertase auf Rohrzucker unter verschiedenen Bedingungen haben die Vff. Zeitkurven aufgestellt. Es ergiebt sich aus ihnen, daſs, wenn der Grad der Acidität der für die Wirk. günstigste ist, die Geschwindigkeit der Inversion proportional der Menge der Invertase wächst. Bei einer Temperatur von 54° ist ein Gehalt von 20% Rohrzucker der günstigste; bei geringerem Gehalte nimmt die Geschwindigkeit der Inversion sehr schnell bei höherem, bis 40% nur sehr langsam ab; in gesättigten Lsgg. schreitet die Inversion nur langsam vor. Bis zu Temperaturen von 55—60° wird die Inversionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur um 10° verdoppelt, bei 65° wird die Invertase allmählich, bei 75° sofort zerstört. Kaustische Alkalien zerstören selbst in minimalen Mengen die Invertase sehr schnell. Kleine Mengen H_2SO_4 befördern die Wirk. der Invertase sehr; aber ein geringer Überschuſs über das Optimum wirkt schädlich. Das Optimum der Säuremenge wächst mit der Menge der Invertase u. sinkt mit steigender Temperatur. Ein Zusatz von 5% A. verringert die Wirk. der Invertase um die Hälfte. Die durch die Inversion gebildete Dextrose zeigt Birotation. Durch die Ausübung ihres Inversionsvermögens auf Rohrzucker wird die Invertase nicht geschwächt, eine Probe, welche die 100 000fache Menge ihres Gewichtes an Rohrzucker invertiert hatte, war noch wirksam. Die Thätigkeit der Invertase ist also in nichts von der der anorganischen Fermente unterschieden. Die Prodd. der Inversion beeinflussen die Geschwindigkeit

derselben nicht. In Ggw. von Rohrzucker widersteht Invertase einer um 25° höheren Temperatur, als in dessen Abwesenheit. Es findet bei der Inversion wahrscheinlich zunächst eine Verb. des Rohrzuckers mit der Invertase statt; diese geht an den Invertzucker, u. die Verb. mit demselben wird durch Rohrzucker wieder gelöst. Um die Wirksamkeit eines Invertase enthaltenden Körpers anzugeben, bestimmt man die Zeit, in der die Einheit des Körpers unter bestimmten Bedingungen die Einheit Rohrzucker invertiert. (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 95—97.) BODLÄNDER.

Ettore Formento, *Verhalten einiger organischer Stoffe zum Kupfer und zu dessen Salzen.* Die Unters. ist mit Bezug auf die Verwendung der Kupfersalze zum Schutze der Reben gegen Pilzinfektion angestellt. Bei dem Mischen von Kupfersulfatlösungen mit Kalkwasser entstehen basische Kupfersulfate, welche in kohlensäurehaltigem W. l. sind. Noch energischer ist natürlich das Lösungsvermögen der sauren vegetabilischen Säfte. Die in das Innere der Blätter eingedrungenen Kupfersalze widerstehen ziemlich lange der Einw. von sauren oder ammoniakalischen Lösungsmitteln. (Staz. **18**. 686—93. [8/6.].) SACHSSE.

A. Bonome, *Über einige experimentelle Bedingungen, welche die bakterienvernichtende Eigenschaft des Blutes verändern.* Das Eitergift von einigen alten Empyemen oder von sehr alten Abscessen, meistens ohne Mikroorganismen, gesunden Kaninchen in sehr kleinen Quantitäten injiziert, steigert die bakterienvernichtende Wirksamkeit des Blutes gegen den Staphyloc. aureus, albus u. citreus. Diese Gifte des alten Eiters lassen, während sie die bakterienvernichtende Fähigkeit des kreisenden Blutes steigern, keinen Einfluſs auf die Gewebe wahrnehmen. Dagegen scheint es, als ob die Gifte des frischen, akuten Eiters keinen Einfluſs auf die bakterienvernichtende Wirksamkeit des Blutes ausüben, während sie eine nekrotische Wirk. auf die Gewebselemente zeigen u. die Vernichtungsfähigkeit derselben gegen die Staphylokokken vermindern. Das Gift der pyogenen Staphylokokkuskulturen vermehrt die vernichtende Wirksamkeit des Blutes gegen die genannten Mikrophyten nicht. Die erworbene Immunität hängt nicht von der Schnelligkeit u. Stärke ab, mit der das Blut die eingeführten Mikroben tötet, wahrscheinlich aber von einem gröſseren Widerstande, den die Elemente der Gewebe gegen den Bakterienreiz erwerben, wenn dieselben sich gewöhnt haben, im Kontakt mit den Wechselprodd. derselben Bakterien zu bleiben. Reichliche intravenöse Wassereinspritzungen vermindern beträchtlich die vernichtende Kraft des Blutserums gegen die Staphylokokken, aber sie sind unfähig, sie gänzlich zu suspendieren, wenn auch die eingeführte Wassermenge sehr reichlich ist. Verschiedene anatomische Befunde überzeugten den Vf. davon, daſs die bakterienvernichtende Fähigkeit der Gewebselemente sich, auſser denjenigen des Blutserums, beträchtlich in den Tieren vermindert, welche mit zahlreichen Wassereinspritzungen behandelt wurden; wahrscheinlich ist diese Verminderung von dem Verluste an Mineralsalzen u. von den Degenerationen abhängig, welchen die Albuminoide des Protoplasmas infolge von Sauerstoffmangel ausgesetzt sind. (CBk. **8**. 199—203. 234 bis 238. August. [15/6.] Padua.) PROSKAUER.

Lauder Brunton u. **Macfadyen**, *Die Fermentwirkung von Bakterien.* Bei einem Fäulnis-Micrococcus gelang es nicht, peptische u. diastatische Fermente zu gewinnen, dagegen war dies beim KOCH'schen u. FINKLER'schen Spirillum u. bei einigen von KLEIN isolierten Bacillenspezies möglich. Zur Ausschlieſsung einer direkten Wirk. der Pilze erwiesen sich chemische Mittel, wie Thymol u. Menthol, als nicht geeignet, da sie in der Konz., welche nötig war, das Bakterienwachstum aufzuheben, auch die Fermentwirk. hemmten. Bei Anwendung bestimmter Hitzegrade erhielten sich die Fermente, während die Pilze getötet wurden, u. zwar entsprach für die Spirillen am besten eine einmalige halbstündige Erhitzung, für die Bacillen viertelstünd. Erhitzung auf 60° an zwei aufeinander folgenden Tagen. Eine Temperatur von 50° während

einer Stunde liefs Bakterien u. Fermente unversehrt, eine solche von 100° während einer Viertelstunde zerstörte beide. Kulturen in zehnprozentiger Nährgelatine wurden von den Bakterien verflüssigen gelassen, die Kulturen bei der angegebenen Temperatur sterilisiert u. mit der zwei- bis vierfachen Menge frischer zehnprozentiger Gelatine vermengt, zwei Tage lang bei 37° stehen gelassen. Die Stoffwechselprodd. der Bakterien hatten eine vollständige, diejenigen der Spirillen nur eine teilweise Verflüssigung der Gelatine bewirkt. Auch in alkal., 0,5% Kochsalz enthaltender Bouillon gezüchtet, ergaben die Bakterien bei den in derselben Weise angestellten Verss. Fermentwirkung. Die Isolierung eines peptischen Fermentes gelang nur bei den Bacillen, nicht bei den Spirillen, u. zwar durch Fällung der Bouillonkulturen mit abs. A., Aufnahme des Nd. in W., nochmalige Behandlung mit A. u. Lsg. in W. Die Fermentmenge, welche aus 250 ccm einer sechs Tage alten Bouillonkultur dargestellt wurde, genügte, um 110 ccm 5%ig. Gelatine innerhalb vier Tagen bei 37° zu lösen. Die sterilisierten Fleischbrühekulturen der Bacillen u. Spirillen l. auch Eiweis und Fibrin, nur war die Wirk. eine schwächere, als beim Leim.

Um zu erfahren, ob dieselben Bakterien eine diastatische Wirk. auszuüben vermögen, wurden sie auf sterilisierten Stärkebrei verimpft, dem etwas Kochsalz zugesetzt war; die Spirillen wurden auf demselben Nährboden unter Zusatz einiger Tropfen Brühe gezüchtet. Nach fünf Tagen hatten die Bacillen die Stärke in Zucker (Maltose) verwandelt; die diastatische Wirk. der Spirillen war eine schwächere, sie hatten in derselben Zeit nur Dextrin, keinen Zucker gebildet. Stärkekulturen, in denen die Bacillen durch Chloroformwasser abgetötet worden waren, vermochten frische Stärke vollständig zu Zucker, resp. Dextrin zu invertieren. Das diastatische Ferment übte auf Gelatine keine Wirk. aus, ebenso wenig wie das peptische auf Stärke. Letzteres Ferment war dem Trypsin analog, insofern als seine Wirk. durch saure Rk. gehemmt wurde. Fett (zu 2% in Fleischbrühe) u. Rohrzucker (zu 2% in neutraler Peptonlsg.) wurde durch die Bakterienvegetation nicht verändert, u. Dextrose (zu 2% in neutraler Peptonlsg.) durch die Bacillen unter Säurebild. gespalten. (RSP. **46**. Nr. 285; CBk. **8**. 203—4.) PROSKAUER.

E. H. Hankin, *Ein Bakterien tötendes Globulin.* HALLIBURTON (J. PHYSIOL **9**. 229; C. **88**. 1370) hat bei seinen Verss. über die Eiweifskörper der Leukocyten (aus lymphatischen Drüsen hergestellt) ein Globulin gefunden, welches er „cell-globulin-β" nennt, Salzplasma zur Gerinnung zu bringen vermag u. in allen Eigenschaften mit Fibrinferment übereinstimmt. HALLIBURTON hält das letztere mit dem Zellglobulin für identisch. Vf. hat nun unters., ob dieser Körper mit dem Fibrinferment auch in dem Mangel einer bakterientötenden Wirk. übereinstimme oder nicht. Lymphatische Drüsen (später auch Milz) eines Hundes oder einer Katze wurden mit verd. Glaubersalzlsg. extrahiert, filtriert, das Filtrat mit A. gemischt u. der voluminöse Nd., welcher das Zellglobulin enthält, abfiltriert und mit A. gewaschen. Zum Gebrauche wurde ein Teil in W. gel., eine kleine Aussat von Milzbrandbouillonkultur mit der Lsg. vermischt und durch die Plattenkultur von Zeit zu Zeit das Wachstum kontrolliert. Es zeigte sich eine bedeutende Verminderung der Keimzahl schon nach ½ Stunde. Die Lsg. verliert durch Kochen ihr bakterientötendes Vermögen ganz. Auf Milzbrandsporen wirkt das Zellglobulin nicht. Das Zellglobulin aus der Milz scheint eine stärkere bakterientötende Wirkung auszuüben, als das von den lymphatischen Drüsen. Längere Alkoholbehandlung zerstört diese Wirkung allmählich, eine Thatsache, die zu dem HALLIBURTON'schen Befunde, dafs das Zellglobulin wie andere Eiweifskörper durch A. zuletzt vollständig unl. gemacht wird, stimmt. Das bakterienvernichtende Vermögen des „Cell-Globulin-β von HALLIBURTON" scheint von der gleichen Art zu sein, wie das des Blutserums (vergl. BUCHNER, **90**. I. 690. 916, NISSEN **89**. II. 462 und NUTTAL **88**. 1120). Sobald es möglich ist, von Zellen, welche Phagocyten sind oder es werden können, einen Stoff zu gewinnen,

welcher bakterientötende Eigenschaften besitzt, dürfen wir vermuten, daſs die Phagocyten dies thun können, indem nach ihrem Absterben ihr Inhalt in Lsg. geht u. so die Fähigkeit erhält, die in Rede stehende Wirkung auszuüben. (RSP. 1890 Mai; CBk. 8. 215—17.) PROSKAUER.

Hamburger, *Über die Wirkung des Magensaftes auf pathogene Bakterien.* Die an Peptone gebundene HCl ist nach COHN weniger oder gar nicht im Stande, die Milchsäure- u. Essigsäuregärung zu verhindern, als die freie, es läſst sich daher annehmen, daſs ein derartiger Unterschied auch gegen Bakterien vorhanden sei. Bouillon oder Gelatine, welche Substanzen enthalten, die Salzsäure zu binden im Stande sind, wurden mit bestimmten Mengen von Säuren vers., u. diese Mischung mit pathogenen Bakterien geimpft. Eine andere Versuchsreihe wurde mit Milchsäure angesetzt, weil diese bei Verminderung des Salzsäuregehaltes im Magensafte in vermehrtem Maſse auftritt, und dann die Frage entsteht, ob sie in den für den Mageninhalt in Betracht kommenden Konzentrationen die hauptsächlichsten pathogenen Bakterien abzutöten vermag.

Die erste Untersuchungsreihe „über die desinfizierende Wirkung freier u. durch Peptone „gebundener" Säuren erstreckte sich auf eine Einwirkungsdauer von 20 bis 30 Minuten, 2—2½ Stunden u. 6 Stunden. Die Salzsäure in Konzentrationen von 0,01 % u. darüber tötete bei den Lsgg. ohne Peptonzusatz und bei denen mit 1% Pepton bereits nach ½ Stunde alle Cholerabacillen, bei Zusatz von 2% Pepton war bei einer ½stündigen Einwirkung noch bis 0,375% Salzsäure Wachstum, erst von 0,4% an Abtötung eingetreten. Bei der Milchsäure fand bis zu 0,045% herab, selbst bei Zusatz von 2 % Pepton kein Wachstum mehr statt. — Typhusbacillen sterben in reiner HCl schon bei 0,0375% ab, bleiben aber bei Zusatz von Pepton noch bis zu 0,15% HCl lebensfähig. In reiner Milchsäure findet noch bis zu 0,125% wenigstens bei ½stündiger Einwirkung keine völlige Vernichtung statt. Zusatz von Pepton wirkt auch bei ihr als starkes Hemmungsmittel der desinfizierenden Kraft. — 0,1—0,2% HCl tötete sporenfreie Milzbrandbacillen auch bei Ggw. von 2% Pepton nach 1 u. nach 3 Stunden; sporenhaltige Milzbrandbacillen wurden auf diese Weise nicht völlig, doch aber teilweise durch die Einw. der HCl vernichtet. Milzbrandsporen vertragen noch 2% HCl 2 Stunden lang und gehen erst nach 6 Stunden darin zu Grunde. Durch Milchsäure bis zu 2% sterben sie selbst noch nach 6 Stunden nicht ab. — Staphylok. pyog. albus wird schon durch 0,1% HCl getötet, bei Zusatz von 2% Pepton verträgt er 0,1% HCl für kürzere Zeit. Der Staphylok. pyog. aureus zeigt bei 2% Pepton bis 0,1% HCl noch Wachstum. Die Verss. zeigen sonach, daſs eine wesentliche Abschwächung der desinfizierenden Kraft der Säure eintritt, sobald ihr 1—2% Pepton zugesetzt werden.

Die zweite Versuchsreihe umfaſste die „Verss. mit menschlichem Magensafte". Das Bindungsvermögen des normalen Mageninhaltes für HCl ist etwa so groſs wie dasjenige einer 1%igen Peptonlsg., zuweilen auch etwas gröſser. In pathologischen Magensäften (Carcinom u. Dilatation des Magens) ist die Menge der säurebindenden Substanzen stets im Verhältnis zu den vorhandenen Säuren, meist auch absolut beträchtlich vermehrt. Magensäfte, die freie Säure enthielten, waren selbst fast immer frei von Mikroorganismen. Dieselben töteten Cholera- u. Typhusbacillen absolut sicher, den Milzbrandsporen gegenüber waren sie ohne Wirkung. Bei sauer reagierenden Magensäften ohne freier Säure war das Verhalten verschieden, u. zeigte es sich, daſs auch gebundene Säure bakterientötend wirken kann. Nur der Säuregehalt des Magensaftes ist von desinfizierender Kraft, welche durch säurebindende Stoffe, besonders durch Eiweiſskörper, abgeschwächt werden kann. (Ckl. Nr. 24; CBk. 8. 218—20.) PROSKAUER.

Francesco Raccuglia, *Über die Bakterien der amerikanischen Swine-Plague (Hog-Cholera) u. der deutschen Schweineseuche.* Vf. beschreibt in einer vorläufigen

Mitteilung die morphologischen u. kulturellen Unterschiede der beiden die amerikan. und deutsche Schweineseuche verursachenden Bacillen. Noch deutlicher tritt der Unterschied der Bacillen in ihren pathogenen Eigenschaften hervor. (CBk. 8. 289 bis 293. Tübingen. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

H. Kühne, *Die Untersuchung von Sputum auf Tuberkelbacillen.* Das Verfahren, welches Vf. beschreibt, zerfällt in folgende Phasen: 1. Beschickung der Deckgläser u. Einbrennen. Wenn hierbei die fadenziehende, zähe Beschaffenheit des Sputums Schwierigkeiten verursacht, oder wenn man den Versuch machen will, die Zahl der Tuberkelbacillen zu schätzen, so ist das Sputum je nach seiner Konsistenz mit einer mehr oder weniger konz. Boraxlsg. zu versetzen, wobei gleiche Teile wohl nicht überschritten zu werden brauchen. Geballtes Cavernensputum läfst sich auch leicht mit einer konz. wss. Lsg. von kohlensaurem Ammoniak vorbereiten. 2. Färbung der Präparate mit Carbolfuchsin 5 Minuten. 3. Gründliche Entfärbung in 30 % Salpeter- oder Schwefelsäure mit nachfolgender Abspülung in W. u. Trocknung u. 4. Unters. in einem Tropfen mit Pikrinsäure leicht gelb gefärbten Anilinöles. Man setzt am besten 2—3 Tropfen einer konz. Lsg. von Pikrinsäure in Anilinöl zu einem Blockschälchen reinen Anilinöles hinzu. Will man Dauerpräparate haben, so färbt man nach der Entfärbung in der starken Säure in einer wss. Pikrinsäurelsg. einige Minuten nach, trocknet u. legt dann in Balsam in der gewöhnlichen Weise ein. Die Löslichkeit der Pikrinsäure in W. wird bei Zusatz von 4% Citronensäure erhöht; es lösen sich so ca. 2% Pikrinsäure auf. Die Tuberkelbacillen erscheinen rot auf gelbem Grunde. (CBk. 8. 293—97. Wiesbaden.) PROSKAUER.

Ed. de Freudenreich, *Über einige das Aufblähen von Käse verursachenden Bakterien.* Ebenso wie der normale Prozefs des Reifens beim Käse auf die Wirkung von Bakterien zurückzuführen ist, dürfen letztere auch als Urheber anormaler Käsegärungen, z. B. der Aufblähung, „boursouflement", des Emmenthaler Käses anzusehen sein. Die Aufblähung, die der Käse durch Gasentwickelung erleidet, u. wodurch sein Aussehen u. Geschmack verdorben wird, konnte Vf. an Originalpräparaten zwar nicht studieren, aber ausgehend von der Vorstellung, dafs die Euterentzündungen der Kuh vielleicht die Quellen der Infektion der Milch u. so auch des Käses wären, prüfte er mehrere Bakterien, welche GUILLEBEAU in Bern aus derartigen Prozessen bei Kühen u. Ziegen isoliert hatte. Es gelang, durch Reinkulturen von drei verschiedenen Bakterienspezies gesunde Milch derart zu infizieren, dafs der daraus hergestellte Käse alle Symptome des „boursouflement" darbot. Die Bakterien gehören zu den Bacillen, die auch ganz kurze Kokken ähnliche Glieder bilden können, wachsen bei gewöhnlicher Temperatur auf allen Nährmedien, verflüssigen Gelatine nicht u. bilden in Zucker enthaltender Bouilon u. auf Kartoffeln reichlich Gas. Die eine Spezies macht Milch, Bouillon etc. fadenziehend. (An. Mikrogr. 2. Nr. 8; CBk. 8. 300.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Theodore G. Wormley, *Nachweis des aufgenommenen Morphins im Harn, Blut und in den Geweben.* Zur Extraktion des Morphins eignet sich am besten der Amylalkohol, welcher nicht nur die freie Base, sondern auch deren Salze aus wss. Lsg. aufnimmt. Am meisten l. ist das Acetat. Weit weniger l. ist das Sulfat u noch weniger das Chlorid. Die Löslichkeit der Salze wird verringert, wenn der zur Ausschüttelung der wss. Lsg. dienende Amylalkohol vorher mit W. gesättigt wird. Vf. dampft deshalb zum Nachweise des Morphins im Urin denselben, nachdem er ihn mit HCl angesäuert hat, auf ein kleineres Volum ein, extrahiert die sauere Fl. mit warmem, mit W. gesättigtem Amylalkohol, hebt den Amylalkohol ab, macht die wss. Fl. mit NH_3 alkalisch, schüttelt mit dem doppelten Volum h. Amylalkohol,

hebt denselben ab, filtriert u. dampft ihn ein, nimmt den Rückstand mit etwas angesäuertem W. auf, filtriert, macht schwach ammoniakalisch u. schüttelt mit Amylalkohol. In dem Verdampfungsrückstande konnte das Morphin meist durch FROEHDES Reagens deutlich nachgewiesen, oft auch in Krystallen erhalten werden. Störend ist es, daſs Harnstoff durch den Amylalkohol ebenfalls ausgezogen wird, u. daſs, wenn man denselben durch k. W. aus dem das Morphin enthaltenden Rückstande entfernen will, das Morphin sich im W. in gröſseren Mengen l., als im reinen W. Man kann dasselbe aber oft wieder gewinnen, wenn man die wss. Lsg. einengt, mit NH_3 versetzt u. stehen läſst; es scheidet sich dann häufig das Morphin in farblosen Krystallen aus, auch aus solchen Lsgg., die durch Extraktivsubstanz stark gefärbt sind. In ähnlicher Weise wurde Morphin im Blute, in der Leber, der Milz u. dem Mageninhalte nachgewiesenn. In Verss. an Hunden u. Menschen, denen Morphin subkutan oder vom Munde aus beigebracht wurde, gelang es fast immer, dasselbe im Urin, in den Tierversuchen auch in den Organen u. im Blute nachzuweisen. (Univ. Med. Magazin; ChN. **62**. 65—67. 79—81 u. 99—101. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

A. Scala, *Bestimmung der Ameisensäure neben Essigsäure und Buttersäure.* Zur Ausführung dieser Bestimmung haben PORTES u. RUYSSEN die Reduktion von Queckailberchlorid zu Chlorür benutzt, in der Weise, daſs sie die nach der Behandlung noch in Lsg. gebliebene Menge des Chlorids einer titrierten Auflösung dieses Salzes bestimmten. Die Resultate waren indes nicht befriedigend u. machten eine Korrektur notwendig. Vf. benutzt dieselbe Methode, findet aber die Menge des reduzierten Chlorürs nicht aus der Differenz, sondern durch direkte Wägung. Ein abgewogenes Quantum der zu untersuchenden Fl. wird in einem Becherglase mit einem Überschusse einer gesättigten Sublimatlösung zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Glas mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wird, um Verluste durch Wegspritzen infolge der CO_2-Entwickelung zu vermeiden, andererseits um von auſsen etwa hereinfallende reduzierende Substanzen abzuhalten. Der Nd. wird dann auf einem getrockneten u. gewogenen Filter gesammelt, mit W. von 60° bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen u. endlich bei 100° getrocknet u. gewogen. Enthält die Untersuchungsflüssigkeit freie Ameisensäure etc., so ist es nötig, vor dem Erwärmen mit Sublimat mit Kali zu neutralisieren, um Verflüchtigung der Säuren zu vermeiden. Die Beleganalysen, welche Vf. anführt, sind befriedigend u. ergaben in maximo 1,39, in minimo 0,26% weniger, als nach der Rechnung gefunden werden sollte. (Gz. **20**. 393—95. 1/7.) SACHSSE.

Carlo Besana, *Einfluſs des Ranzigwerdens auf die flüchtigen Säuren der Butter.* Vf. will feststellen, ob nicht alte Butter flüchtige Säuren in solcher Menge verlieren kann, daſs dadurch das Urteil irregeführt werden kann, u. wie weit das Auswaschen ranziger Butter die flüchtigen Säuren vermindert, so daſs dadurch eine ausgewaschene ranzige Butter in die Grenzen einer Margarinebutter fällt. Butterproben, welche während 8—13 Monaten aufbewahrt worden waren, zeigten bei der WOLLNY'schen Probe eine Verminderung der flüchtigen Säuren. Bei circa drei Viertel der Proben war diese Verminderung höher als 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkali, der gröſste Verlust war gleich 3,66 ccm. Zwischen dem Verluste an flüchtigen Säuren und dem Alter der Butter besteht keine Proportionalität. Mehr als alle Nebenumstände hat die Qualität der Butter auf die Verminderung an flüchtigen Säuren beim Ranzigwerden Einfluſs. Verschiedene Butterproben haben zu diesem Verluste verschiedene Prädisposition. In gereinigtem Zustande, als Butterfett, erlitten die Butterproben einen geringeren Verlust an flüchtigen Säuren, als im Zustande von Rohbutter. Das Auswaschen ranziger Butter mit W. hat in verschiedenen Proben die flüchtigen Säuren in verschiedener Weise, in den meisten Fällen aber nur unbedeutend, vermindert. Auch das lange fortgesetzte Auswaschen bis zur Erschöpfung der löslichen Teile hat der

Butter den Charakter des Ranzigseins nicht genommen. (Staz. **18**. 676—85. [24/5.].) SACHSSE.

Ed. Mohler, *Nachweis von Verunreinigungen im Alkohole.* Unter den hierzu empfohlenen Rkk. wird die Einw. der Schwefelsäure, des Rosanilindisulfits, Anilinacetats u. K-Permanganats als die empfindlichste angesehen. Vf. hat Äthylalkohol von 50° mit den verschiedenen Prodd. gemischt, welche in dem A. vorkommen können, um die Empfindlichkeitsgrenzen zu bestimmen. *Schwefelsäure.* Das Maximumverhältnis war 10 ccm Säure auf 10 ccm A., über dieses Verhältnis hinaus färbt sich auch reiner A., unter demselben vermindert sich die Sensibilität der Rk. in starkem Maſse. Die folgende Tabelle giebt den Grenzwert an, wieviel in einem Liter A. von der betreffenden Substanz enthalten sein muſs, um noch eine wahrnehmbare Färbung zu geben:

Furfurol	0,010	Valeraldehyd	0,250	Isobutylalkohol	0,125
Isobutyraldehyd	0,125	Acetaldehyd	0,125	Heptylalkohol	0,500
Paraldehyd	0,125	Methylolaldehyd	0,500	Amylalkohol	0,500
Propionaldehyd	0,250	Acetolaldehyd	0,500	Amylacetat	0,250
Önanthaldehyd	0,250	Caprylalkohol	0,050		

Die Lagg., welche $^1/_{1000}$ Butyrylaldehyd, Aceton, Propyl-, Isopropyl, normalen Butyl-, Methylalkohol, Butyrat, Isobutyrat, Valerianat, Capronat, Önanthylat, Benzoat u. Salicylat von Äthyl enthalten, geben keine Färbung.

Disulfit von Rosanilin. Das Verhältnis zwischen Schwefelsäure u. Na-Disulfit ist auf die Empfindlichkeit von groſsem Einfluſse. Bei wenig Säure färbt sich das Reagens selbst mit reinem A., während ein starker Überschuſs von Säure u. Disulfit bewirkt, daſs selbst bei $^1/_{1000}$ Äthylaldehyd keine Färbung entsteht. Das beste Verhältnis ist: 30 ccm einer Lsg., welche in 1000 Tln. 1 Tl. Fuchsin enthält, 20 ccm Na-Disulfit von 34° B., 3 ccm Schwefelsäure, 200 ccm W. Das Reagens muſs sofort nach der Darst. in dem Verhältnisse von 4 ccm auf 10 ccm des zu prüfenden A. angewandt werden. Die maximale Färbung tritt nach $^1/_2$ stündiger Digestion ein. Man kann im Liter A. von 50% noch entdecken:

Äthyl-, Önanthylaldehyd u. Acetat	0,01 g
Valerylaldehyd	0,02 g
Propion- u. Isobutyraldehyd	0,05 g
Paraldehyd, Furfurol, Butylaldehyd u. Aceton	0,50 g.

A. u. Ä. sind ohne Einw. auf das Reagens. Die Methode kann zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde nicht dienen, weil die Färbung dem Gehalte nicht proportional ist. Eine ungefähre Schätzung läſst sich indes bewirken, wenn man die zu prüfende Lsg. mit solchen Lagg. vergleicht, deren Gehalt mit der der ersteren ungefähr gleich ist. *Anilinacetat.* Dasselbe ist in saurer Lsg. das spezielle Reagens auf Furfurol, auf die anderen Substanzen ist es ohne Einw. Die entwickelte Färbung wird von dem Verhältnisse zwischen Anilin u. Essigsäure nicht stark beeinfluſst. Das beste Verhältnis ist 10 Tropfen Anilin und 2 ccm krystallisierender Essigsäure auf 10 ccm A. Die stärkste Färbung tritt nach $^1/_2$ stündiger Digestion ein, ist aber sehr intensiv, so daſs 1 mg und sogar noch 0,1 mg Furfurol im Liter A. noch deutlich erkannt werden kann.

Kaliumpermanganat. Setzt man 2—3 Tropfen $^1/_{1000}$ normale Permanganatlösung zu 10 ccm A., so erfordert es ungefähr 2 Minuten, bis die Reduktion vollständig ist. Mit unreinem A. ist die Reduktion je nachdem etwas schneller, was sich indes für die Praxis nicht verwerten läſst. Beim Arbeiten in saurer Lsg. wird aber das Permanganat durch Lagg. von Paraldehyd, Isobutylaldehyd u. Isobutylalkohol, so rasch zers., daſs man diese Substanzen erkennen kann. Die Reduktion ist unab-

hängig von der Konzentration des A. u. dem Grade der Säuerung der Fl. Die Lsg. von Äthylaldehyd zu $^1/_{1000}$ besitzen keine augenblicklich reduzierenden Eigenschaften. (Cr. **111**. 187—90. [21/7.*].) SACHER.

Holde, *Eine vereinfachte Vorrichtung zur maßanalytischen Bestimmung des Säuregehaltes in Ölen* (vgl. **90**. I. 363). Zur Ausführung der maßanalytischen Säurebestimmung in Schmierölen schlägt Vf. folgende Anordnung vor: a. Versuchsausführung bei hellfarbigen Ölen, d. h. bei solchen, in deren Ä.-Lsg. die Farbenrk. des Phenolphtaleïns noch zu beobachten ist. Man setzt in den zweimal durchbohrten Korken eines 300 ccm Erlenmeyerkolbens einen bis zu einer bestimmten oberen Marke genau 10 ccm fassenden Scheidetrichter ein, füllt letzteren bis zu dieser Marke u. läßt in den Kolben durch Öffnen des Trichterhahnes den größten Teil des Öles einfließen. Den Rest des letzteren spült man mit einer phenolphtaleïnhaltigen, neutralisierten Mischung von 8 Tln. Ä. u. 2 Tln. absolutem A. in den Kolben, bis zu einer in etwa $^1/_3$ Höhe angebrachten Marke. Hierauf fügt man nach Entfernung des Korkens und Trichters aus einer Bürette alkoh. Natronlauge, von welcher 1 ccm 0,005 g SO_3 entspricht, bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu. Die Teilung der Bürette ist derartig eingerichtet, daß sie die direkte Ablesung der %-Gehalte der Öle an freier Säure, als SO_3 berechnet, gestattet. Beträgt nämlich die zur Neutralisation der angewandten 10 ccm Öl erforderliche Menge Natronlauge x ccm bei einem Säuregehalte des Öles von 1,0%, so muß $\frac{10 . x . 0{,}005}{0{,}914} = 1$ sein, wenn 0,005 die 1 ccm NaOH entsprechende Menge SO_3 ist u. 0,914 als durchschnittliche D. der Öle angenommen wird. Hiernach berechnet sich x = 18,3 ccm. Diesen Inhalt hat der 1% Säuregehalt entsprechende Raum; letzterer ist nun weiterhin in gleiche Teile eingeteilt, welche $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ u. $^5/_{1000}$% entsprechen. Die Teilung der Bürette reicht bis 2%. b. Versuchsausführung bei dunklen Ölen, in deren äther-alkoh. Lsg. die Farbenrk. mit Phenolphtaleïn nicht mehr zu beobachten ist. In einen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Glascylinder von 20 cm Höhe u. 2,5 cm Weite giebt man bis zur unteren Marke 20 ccm Öl u. bis zur oberen Marke 50 ccm absol. A., schüttelt gut durch u. läßt bis zur Trennung der A.- u. Ölschicht ruhig stehen. Man pipettiert 25 ccm der alkoh. Schicht in den Erlenmeyerkolben ab u. titriert wie oben nach Zusatz von ca. 20 ccm der phenolphtaleïnhaltigen A.-Ä.-Mischung. Beträgt der abgelesene Säuregehalt mehr als 0,03%, so muß der Rest des im Schüttelcylinder befindlichen A. abgegossen u. eine wiederholte Ausschüttelung mit 50 ccm absol. A. vorgenommen werden. Der bei der letzten Titrierung abgelesene Säuregehalt ist der maßgebende. Die Rechnung ist die gleiche wie oben, da wiederum 10 ccm Öl titriert werden. (MTB. 1890. 151—53.) HEFELMANN.

Notizen.

A. Stift, *Analysen einiger Zucker aus der Zeit der Einführung der Rübenzuckerindustrie in Österreich-Ungarn.* (ÖU. 1890. 2. Heft; Sep. v. Vf.)

F. Strohmer, *Die technische Entwickelung der Zuckerindustrie in Österreich.* (ÖU. 1890. 2. Heft; Sep. v. Vf.)

Zur Bestimmung *des Gehaltes an Raffinose und Invertzucker in den Produkten der deutschen Rübenzuckerfabrikation.* (ChZ. **14**. 854—55.)

H. Schweitzer, *Invertzucker in Rohrzuckersäften.* (ChZ. **14**. 1031—32.)

H. Schweitzer, *Invertzucker in Rohrzuckersäften.* (ChZ. **14**. 1061—62.)

L. Haas, Zürich-Riesbach, Schweiz, *Einrichtung zur Sammlung der bei der Bierbereitung entweichenden Kohlensäure.* (Pbl. **11**. 605. DRP. 52 498. 29/6. 89.)

Schluß der Redaktion: den 9. Sept. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 14. 1. Oktober.

Apparate.

F. Sestini, *Extraktionsapparat.* Eine Proberöhre von 0,22 m Länge und ca. 0,03 m lichter Weite mit etwas starken Wandungen wird unten vor dem Gebläse etwas eingeschnürt u. dann etwas kolbenförmig aufgeblasen, so dafs die Einschnürung etwa in zwei Drittel der Länge des Rohres, von dem offenen Ende an gerechnet, sich befindet. Das Ganze wird getrocknet u. gewogen. In diese Röhre hinein stellt man die Extraktionsröhre mit etwa 3 g der zu extrahierenden Substanz. Dieselbe wird durch die Einschnürung der äufseren Röhre an dem vollständigen Herabfallen in diese gehindert. Die Extraktionsröhre besteht aus einem etwas weiteren Röhrchen, welches sich unten in ein heberförmig gebogenes engeres Röhrchen fortsetzt. Oben ist die äufsere Röhre mit einem Kühlapparat verbunden, aus welcher der aus dem unter der Einschnürung befindlichen Kolben abdestillierende Ä. zurücktropft u. allmählich das innere Extraktionsgefäfs füllt, bis der Heber in Thätigkeit tritt, worauf das bekannte Spiel des Apparates erfolgt. (Staz. **18**. 673—74. [16/5.].) Sachsse.

K. Ulsch, *Über Prüfung und Berichtigung der Saccharometerskala.* Zur Prüfung des Balling'schen Saccharometers benutzt Vf. das folgende Verfahren, welches ausschliefslich W. als Probeflüssigkeit verwendet und eine genaue Berichtigung der Skala an beliebig vielen Punkten in sehr schneller Folge ermöglicht. Das genau gewogene und gereinigte Saccharometer befindet sich in einem 8 cm weiten u. 45 cm hohen Glascylinder und wird an den längeren Arm einer mit Balkenarretierung versehenen Reimann'schen Wage angehängt, welche ein leichtes Wagschälchen von 4 bis 5 cm Durchmesser trägt. Befindet sich die Wage im Gleichgewicht, so mufs das untere Ende des Saccharometers um einige Millimeter vom Boden des Cylinders abstehen. Der letztere ist unten tubuliert und mit einem ganz gleich beschaffenen, höher aufgestellten Cylinder durch Kautschukschlauch verbunden, welcher letztere mit einem Quetschhahne zur Regulierung der Kommunikation versehen ist. Der höher stehende Cylinder ist vollständig, der Saccharometercylinder so weit mit W. gefüllt, dafs das Saccharometer bis zum untersten Skalenteil eintaucht. Das W. beider Cylinder hatte genau die Normaltemperatur von 14° R. Das Gleichgewicht wird durch Auflegen von Gewichten auf die Wagschale oder durch Einsetzen von Reitergewichten in die Kerben des Wagbalkens hergestellt. Der Stand des W. an der Saccharometerskala wird notiert, und hiermit beginnt die eigentliche Prüfung. Man legt ein beliebiges Übergewicht (z. B. 0,2 g) auf die Wagschale. Das Saccharometer sinkt, bis es den Boden des Cylinders berührt, u. die Zunge der Wage schlägt um einige Grade nach rechts aus. Man läfst nun durch Öffnen des Quetschhahnes W. aus dem oberen Cylinder einströmen, wodurch sich das Saccharometer hebt und ins Gleichgewicht zurückkehrt. Man notiert wieder den Stand der Saccharometerskala und das aufgelegte Gewicht. Man fährt in der beschriebenen Weise fort, das Gewicht der Schale zu vermehren und das W. im Saccharometercylinder steigen zu lassen, bis der Nullpunkt der Skala fast vom Wasserniveau erreicht ist. Man entfernt nun das Saccharometer, läfst aber Glashaken und Schlauchstückchen, womit es an der Wagschale befestigt ist, hängen, stellt durch Auflegen von Gewichten das Gleichgewicht her u. notiert die Summe aller aufgelegten Gewichte. Ist g der Betrag des Gewichtes, mit dem das Saccharometer an der Wagschale wirkt, G das Gewicht

des Saccharometers, so ist $G-g$ gleich dem Gewicht des zu Anfang des Vers. durch das Saccharometer verdrängten W. In eine andere Fl. eingesenkt, bis zum gleichen Skalenteile, wird das Instrument das gleiche Vol. Fl. verdrängen; soll dabei das Instrument schweben, so ist D. dieser Fl. $= \frac{G}{G-g}$. Allgemein erfährt man also das auf jeden Skalenpunkt aufzutragende D., wenn man das Gewicht des Saccharometers durch den Gewichtsverlust dividiert, welchen dasselbe erleidet, wenn es bis zu dem betr. Skalenpunkte eingesenkt ist. Das Gewicht, mit welchem das Saccharometer während des Vers. an der Wage lastet, verringert sich mit dem Steigen des Wasserspiegels im Saccharometercylinder fortwährend. Gleichgewicht der Wage vorausgesetzt, ist für jeden einzelnen Fall dieses Gewicht gleich $g-\gamma$, wobei jedesmal γ den auf der Schale befindlichen Betrag von Gewichten bezeichnet. Für jeden Skalenpunkt ist der Gewichtsverlust des Instrumentes: $G-(g-\gamma) = G-g+\gamma$, die betr. D. also: $\frac{G}{G-g+\gamma}$. (ZBr. **13**. 369—73. Weihenstephan. Chem. Lab.) Hefelmann.

F. Allihn, *Über das Ansteigen des Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaischem Normalglas.* In einer früheren diesbezüglichen Arbeit (**89**. II. 837) hatte Vf. gezeigt, daſs der Anstieg des Eispunktes bei den Thermometern aus Jenaischem Normalglas, im Gegensatz zu den Instrumenten aus den bisher üblichen Glassorten so gering ist, daſs er für gewöhnlich als unbedenklich vernachlässigt werden kann. Die Erhebung betrug im Mittel 0,03°, während beispielsweise der Anstieg aus dem sogen. Thüringer Glas unter gleichen Verhältnissen sich auf 0,3° u. häufig noch mehr beziffert. Nach Jahresfrist hat Vf. nun acht von den damals unters. 12 Thermometern von neuem der Eispunktsbestimmung unterworfen, um festzustellen, ob inzwischen eine weitere bemerkenswerte Erhebung eingetreten sei. Die Ergebnisse sind in der Tabelle A zusammengestellt:

A.

Bezeichnung der Thermometer	1. Bestimmung des Eispunktes kurz nach der Anfertigung	2. Bestimmung des Eispunktes nach ungefähr 3jähr. Liegen	3. Bestimmung des Eispunktes nach ungefähr 4jähr. Liegen	Gestamtanstieg des Eispunktes
Warmbrunn, Quilitz & Co.				
Nr. 106	+ 0,00° März 1886	+ 0,03° Februar 1889	+ 0,04° März 1890	0,04°
Nr. 108	+ 0,01° März 1886	+ 0,02° Februar 1889	+ 0,04° März 1890	0,03°
Nr. 605	+ 0,01° August 1886	+ 0,03° Februar 1889	+ 0,05° März 1890	0,04°
Nr. 607	+ 0,02° August 1886	+ 0,04° Februar 1889	+ 0,05° März 1890	0,03°
Nr. 608	+ 0,02° August 1886	+ 0,05° Februar 1889	+ 0,06° März 1890	0,04°
Nr. 670	+ 0,00° Sept. 1886	+ 0,03° Februar 1889	+ 0,04° März 1890	0,04°
Nr. 671	+ 0,05° August 1886	+ 0,09° Februar 1889	+ 0,09° März 1890	0,04°
Nr. 672	+ 0,05° August 1886	+ 0,08° Februar 1889	+ 0,08° März 1890	0,03°

Nach ungefähr 4jähr. Liegen beträgt hiernach die Erhebung des Eispunktes 0,03—0,04°, im Mittel 0,04°; im 4. Jahre hat eine weitere Erhebung von 0,01° stattgefunden.

Eine Eispunktserhebung tritt erfahrungsgemäfs ebenso wie bei längerem Liegen gläserner Quecksilberthermometer bleibend auch bei andauerndem Erhitzen derselben auf hohe Temperaturen, z. B. 300° ein. Die Erhebung beträgt in letzterem Falle gewöhnlich mehrere ganze Grade (vgl. die neueren Unterss. von Crafts, Wiebe und R. Weber sowie Wiebe, welcher bereits Thermometer aus Jenaischem Glase geprüft hat). Vf. stellte die Erhitzung in Sandbädern an, um den Einfluſs der Fl. des Bades zu vermeiden. Das Sandbad bestand aus einem kupfernen, mit fein gesiebtem Sand gefüllten Tiegel, welcher in einem oben und unten mit je einer Öffnung versehenen Chamotteofen durch eine unter dem Ofen brennende Berzeliuslampe erhitzt wurde. Die um je 5° nach oben und unten schwankende Temperatur betrug im Durchschnitt 290°. Die vergl. Verss. von Jenaischem Normalglas von der Schmelzungsnummer XVI^{III} (vgl. **89**. II. 838), bezeichnet mit W. Q. u. Co. II u. W. Q. u. Co. III (mit N gefüllt, eine Woche alt, von 0—300° in $^1/_1$° geteilt), mit Thüringer Glas, bezeichnet S_{IV} (ohne N-Füllung, fünf Wochen alt, von derselben Teilung) führten zu nachstehend verzeichneten Ergebnissen:

Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse.

Dauer der einzelnen Erhitzungen auf 290°	Lage der Eispunkte		
	W. Q. u. Co. II	W. Q. u. Co. III	S_{IV}
—	0,0°	0,0°	0,0°
5 Stunden	+ 1,0°	+ 1,0°	+ 2,1°
5 „	+ 1,3°	+ 1,5°	+ 2,7°
5 „	+ 1,5°	+ 1,7°	+ 3,1°
5 „	+ 1,6°	+ 1,8°	+ 3,4°
5 „	+ 1,7°	+ 1,9°	+ 3,6°
5 „	+ 1,8°	+ 2,0°	+ 3,7°
25 „	+ 2,0°	+ 2,2°	+ 4,2°

Die Überlegenheit des Jenaischen Normalglases gegenüber dem gewöhnlichen Thüringer Glas tritt auch aus der vorstehenden Tabelle auf's deutlichste hervor. Die Verss. lehren aber weiterhin, daſs die Eispunktserhebung bei andauernder Erhitzung auf eine bestimmte hohe Temperatur nicht gleichmäſsig fortschreitet, sondern im Verlauf der Erhitzung, auf gleiche Zeiträume bezogen, immer geringer wird und einer Grenze zustrebt. Die praktische Folgerung für den Laboratoriumsgebrauch würde die sein, daſs man durch längeres Erhitzen eines Thermometers auf ca. 300° bei der Anfertigung desselben die überaus störende Eispunktsverschiebung, die sonst während des Gebrauches allmählich eintritt, auf einmal herbeiführt. Auf Anregung des Vf's. hin fertigen Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin alle Normalthermometer nur noch aus Jenaischem Glase an u. unterwerfen dieselben vor Herstellung der Skala einer 30stünd. Erhitzung auf 300° oder darüber. — Das Gesamtergebnis seiner Unters. faſst Vf. in folgende Sätze zusammen:

1. Die nach längerem Liegen in gewöhnlicher Temperatur eintretende Erhebung des Eispunktes beträgt bei den unters. Thermometern aus Jenaischem Normalglas nach vier Jahren im Mittel + 0,04°.

2. Bei andauernder Erhitzung auf Temperaturen in der Nähe von 300° verhält sich das Jenaische Glas etwa doppelt so günstig wie das gewöhnliche Thüringer Thermometerglas.

3. Für den Gebrauch bei höheren Temperaturen ist es dringend zu empfehlen, nur Thermometer aus Jenaischem Glas zu verwenden, welche vor Herstellung der Skala 30 Stunden auf etwa 300° erhitzt sind.

4. Die durch andauernde Erhitzung auf ein und dieselbe Temperatur erzeugte

Eispunkterhebung scheint, wie dies auch von CRAFT's u. WIEBE angenommen wird, einer Grenze zuzustreben. (ZA. **29**. 381—88.) HEFELMANN.

H. Bornträger, *Zur einfachen u. schnellen Entwicklung von Gasen.* Vf. hatte kürzlich (**90**. I. 973) $NaHSO_4$ zur Entw. seiner Gase empfohlen. OTTO SRÜMA teilte dem Vf. mit, daſs er bereits die Entwicklung von Cl aus Chlorkalk u. $NaHSO_4$ am 3/10. 89 zum Patente angemeldet und am 5/4. 90 dafür das Patent Nr. 51 776 erhalten habe. Dem Verf. war dies unbekannt geblieben. (ZA. **29**. 412. Bremen.) HEFELMANN.

E. Wrampelmeyer, *Der Wageningen'sche Trockenschrank.* Vf. beschreibt einen Trockenschrank, wie er auf der Versuchsstation Wageningen zum Trocknen der zur Fettbestimmung abgewogenen und schon in die zur Extraktion bestimmten Patronen verpackten Leinkuchenproben angewandt wird. Das Trocknen geschieht im ausgeglühten Leuchtgasstrome. Der Apparat ist doppelwandig, zwischen den doppelten Wandungen befindet sich als Heizflüssigkeit W., dessen Einkochen möglichst durch ein angebrachtes Kondensationsrohr verhindert wird. (LVSt. **38**. 1—3. 3/9.) SACHSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Ostwald, *Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände.* Die von TRAUBE u. PFEFFER untersuchten Niederschlagsmembranen sind bekanntlich nicht nur für W., sondern auch für einzelne darin gelöste Salze durchlässig und es liegt demgemäſs die Vermutung nahe, daſs man von einer Durchlässigkeit und Undurchlässigkeit für bestimmte *Ionen* sprechen darf. Aus dieser Annahme flieſsen sofort einige bemerkenswerte Folgerungen; befindet sich auf der einen Seite einer Niederschlagsmembran z. B. ein binärer Elektrolyt, dessen eines Ion jene passieren kann, nicht aber das andere, so giebt die trennende Wand Veranlassung zur Ausbildung einer Potentialdifferenz, deren Sinn davon abhängt, für welches der beiden Ionen die Wand kein Hindernis bietet, und deren Gröſse sich nach den früher angegebenen Prinzipien (**88**. 1143; **89**. II. 782) berechnen läſst. Eine Scheidung der beiden Ionen kann natürlich in merklicher Weise nicht erfolgen, weil anderenfalls sich freie Elektrizität anhäufen würde; wohl aber ist der Durchgang der einen Ionenart ermöglicht, wenn auf der anderen Seite der halbdurchlässigen Wand ein Salz sich befindet, dessen gleichnamiges Ion ebenfalls jene passieren kann. Es wird dann ein Diffusionsprozeſs vor sich gehen, welcher in dem Übertritt der beiden gleichnamigen Ionen besteht u. nur an die Bedingung geknüpft ist, daſs ebenso viel Ionen der einen Art hinein-, wie Ionen der anderen Art heraustreten. Schickt man einen galvanischen Strom durch zwei von einer derartigen halbdurchlässigen Wand getrennte Elektrolyte, so scheidet sich das Ion, welches jene nicht passieren kann, aus, wie wenn etwa eine metallische Elektrode eingeschaltet wäre. Verf. überzeugte sich davon durch einen Versuch, bei welchem ein galvanischer Strom von einer normalen Ferrocyankaliumlsg. zu einer durch ein Pergamentpapier getrennten Kupfersulfatlsg. flieſs. Bei geeigneter Stromrichtung verkupfert sich die Pergamentwand, in deren Innern die Niederschlagsmembran sich eingelegt hat.

Vf. führt ferner im einzelnen aus, wie die von BECQUEREL beobachtete Erscheinung, daſs bei dem Zusammentritt von Schwefelnatriumlsg. u. Kupfernitratlsg., welche durch eine von Sprüngen durchsetzte Glaswand getrennt sind, sich in den Sprüngen nicht Schwefelkupfer, sondern metallisches Kupfer ausscheidet, sich ebenfalls auf die Fähigkeit der die Glassprünge verschlieſsenden Kupfersulfidmembran, nur das Ion NO_3 durchzulassen, zurückführen läſst; letzteres reagiert auf das Schwefelnatrium, um Kaliumnitrat zu bilden, während die zurückbleibenden Kupferionen unter Abgabe ihrer Elektrizität als metallisches Kupfer ausfallen. Ferner ist es nicht unwahr-

scheinlich, dafs eine Anzahl physiologischer Vorgänge, wie die bei den elektrischen Fischen beobachteten sehr hohen Potentialdifferenzen und insbesondere die merkwürdigen, von DU BOIS-REYMOND bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit von pflanzlichen Geweben beschriebenen Erscheinungen nach den gleichen Prinzipien sich werden deuten lassen. (ZP. **6**. 71—82. 1/8. [Juni.] Physikal.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Richard Löwenherz, *Über die Molekularrefraktion der Nitrate.* Folgende Tabelle enthält in der bekannten Beziehung die vom Vf. gefundenen Zahlen:

	M	$D_{20°}$	n_D	$\frac{M}{d}(n-1)$	$\frac{M}{d}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}$
Äthylnitrat $C_2H_5NO_3$	90,8	1,1086	1,3859	31,62	19,24
Isobutylnitrat $C_4H_9NO_3$	104,8	1,0580	1,3972	39,34	23,86
Normal-Propylnitrat $C_3H_7NO_3$	118,8	1,0152	1,4028	47,14	28,54
Amylnitrat $C_5H_{11}NO_3$	132,7	0,9988	1,4123	54,79	33,08

Mit Hilfe der von BRÜHL angegebenen Zahlen für die Atomrefraktion des Stickstoffes berechnen sich für die Molekularrefraktion den obigen nahe kommende Werte, wobei der Stickstoff als fünfwertig angenommen ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (B. **23**. 2180—82. [Juli.] Berlin.) NERNST.

Fr. Rüdorff, *Zur Konstitution der Lösungen.* Um zu entscheiden, ob zwei Salze in wss. Lsg. aufeinander einwirken oder nicht, kann man sich der Gefriermethode bedienen, indem man untersucht, ob der Gefrierpunkt des Gemisches sich aus den Gefrierpunkten der einzelnen Lsgg. unter Annahme einfacher Superposition berechnen läfst. Am einfachsten stellt man sich von den Salzen zwei Lsgg. gleichen Gefrierpunktes her u. sieht zu, ob das Gemisch ebenfalls den gleichen Gefrierpunkt besitzt. So sind hiernach Chlorammonium und Chlorkalium, Natriumnitrat u. Bleinitrat etc. ohne gegenseitige Einw., nicht aber Schwefelsäure u. Ammoniak, Quecksilbercyanid und Cyankalium etc. Als Vf. jedoch Mischungen von solchen Salzen untersuchte, welche seiner Meinung nach Doppelsalze bilden, waren die Änderungen des Gefrierpunktes so geringfügig, dafs kein sicherer Schluſs thunlich erscheint. (B. **23**. 1846—51. Charlottenburg.) NERNST.

Meier Wildermann, *Der Verlauf der Siedetemperaturkurven der Körper ist eine Funktion ihrer chemischen Natur.* Gegenüber GULDBERG (**90**. II. 2), welcher für das Verhältnis zweier Siedepunkte in absoluter Zählung T u. T', den Drucken p u. np entsprechend, die theoretische Gleichung:

$$\frac{T}{T'} = \frac{F\left(\frac{p}{p_1}\right)}{F\left(\frac{np}{p_1}\right)}$$

abgeleitet hatte, macht Vf. an der Hand einiger Beispiele darauf aufmerksam, dafs Stoffe von nahe gleichem kritischen Drucke p_1 doch ziemlich verschiedene Werte von $\frac{T}{T'}$, besitzen, dafs also der Schluſs nicht abweisbar sei, wonach $\frac{T}{T'}$ eine Funktion der chemischen Natur, nicht nur des kritischen Druckes, sei (vgl. auch **90**. II. 39). (B. **23**. 2146—51. Stuttgart.) NERNST.

N. Menschutkin, *Über die Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der Amine. Zweiter Teil. Über den Einfluſs des chemisch indifferenten flüssigen Mediums auf die Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden.* Die Geschwindigkeit der obigen Rk. wurde in 23 Lösungsmitteln nach den früher beschriebenen (**90**. II. 293) analytischen u. rechnerischen Verfahren untersucht

u. zwar wurde immer ein Volumen der Mischung von Triäthylamin und dem betr. Alkyljodid mit 15 Volum der verschiedenen indifferenten Lösungsmittel zusammengebracht. Bei Anwendung von Äthyljodid u. bei einer Temperatur von 100° ergaben sich für die nebenstehenden Lösungsmittel folgende Geschwindigkeitskonstanten, wobei die kleinste (Hexan) der Einheit gleich gesetzt ist.

	Geschwindigkeit.
Kohlenwasserstoffe.	
Hexan C_6H_{14}	1
Heptan C_7H_{16}	1,3
Xylol $C_6H_7(CH_3)_2$	15,9
Benzol C_6H_6	38,2
Haloidverbindungen.	
Chlorpropyl C_3H_7Cl	30
Chlorbenzol C_6H_5Cl	128
Brombenzol C_6H_5Br	150
α-Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$	627
Einfache Äther.	
Äthylisoamyläther $C_2H_5O.C_5H_{11}$	3,5
Äthyläther $C_2H_5O.C_2H_5$	4,2
Phenetol $C_6H_5.O.C_6H_5$	117,7
Anisol $CH_3.O.C_6H_5$	223,9

	Geschwindigkeit.
Ester.	
Isobutylacetat $C_4H_9OCOCH_3$	32,1
Äthylacetat $C_2H_5OCOCH_3$	123,9
Äthylbenzoat $C_2H_5OCOC_6H_5$	143,9
Alkohole.	
Isobutylalkohol C_4H_9OH	143,3
Äthylalkohol C_2H_5OH	203,3
Allylalkohol C_3H_5OH	240,5
Methylalkohol CH_3OH	286,6
Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$	742,2
Ketone.	
Aceton CH_3COCH_3	337,7
Aceton (14,5 Vol.) + W. (0,5 Vol.)	493,9
Acetophenon $CH_3COC_6H_5$	718,7

Die obigen Zahlen zeigen deutlich den grofsen Einfluſs, welchen die Natur des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Vf. erläutert an Beispielen aus der Tabelle die Giltigkeit folgender Sätze: 1. Verbb. mit Hydroxylgruppen sowie ihre Derivate (Ester, Ketone) sind zur Beschleunigung des chemischen Prozesses geeignete Medien. 2. Bei homologen Reihen geht die Rk. um so langsamer vor sich, je höher das Molekulargewicht ist. 3. Mehrfache Bindungen befördern die Geschwindigkeit, besonders bei den aromatischen Verbb. Nach dieser Seite hin soll die Unters. besonders eingehend fortgesetzt werden. 4. Chlorverbb. weisen gröſsere Geschwindigkeitskonstanten auf, als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. 5. Beim Vergleich mit den von KABLUKOFF (**89**. II. 1013) bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit von Lgg. von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Zahlen zeigt sich im Groſsen und Ganzen ein Parallelismus zwischen der Fähigkeit des Lösungsmittels, durch Zusatz von Chlorwasserstoff leitend zu werden u. die Rk. zu befördern.

Analoge Versuche, welche mit einigen Lösungsmitteln unter Anwendung von Propyljodid anstatt von Äthyljodid aufgeführt wurden, lehrten, daſs in beiden Fällen die Lösungsmittel nicht nur in der nämlichen Richtung wirken, sondern auch in nahe gleichem Maſse die Geschwindigkeit der Rk. verändern. (ZP. **6**. 41—57. [Mai.] 1/8. Petersburg.) NERNST.

Paul Juillard, *Molekulargewichtsbestimmung mittels Phenol*. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Phenol findet Verf. wie RAOULT zu 67,5; EYKMAN ermittelte sie zu 77 (EYKMAN's Wert bezieht sich jedoch auf groſse Verdünnungen, während Vf. mit Depressionen von mehreren Graden operierte. D. Ref.). Die in Lsg. unters. Stoffe (W., Anilin, Amylalkohol, Derivate des Fluoresceïns etc.) lieferten sämtlich normale Werte. (AGen. **24**. 67—71. Juli. GRÄBE's Lab. Genf.) NERNST.

Organische Chemie.

S. U. Pickering, *Die vermeintlichen Alkoholhydrate*. Vf. diskutiert vom Standpunkte der „Hydrattheorie", ähnlich wie früher von MENDELEJEFF (ZP. **1**. 275. [1887])

geschehen, die von verschiedenen Beobachtern für die D. der Gemische von A. und W. erhaltenen Zahlen und gelangt in völligem Gegensatz zu jenem zu dem Resultate, daſs die Kurven, welche die D. in ihrer Abhängigkeit vom Gehalte der Lgg. darstellen, durchaus kontinuierlich verlaufen u. keinen Anlaſs bieten, auf die Existenz gewisser Hydrate, wie MENDELEJEFF irrtümlich wollte, zu schlieſsen. (ZP. 6. 10 bis 15. 1/8.) NERNST.

Zd. H. Skraup, *Über den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure.* Nicht nur die Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure wandeln beim Kochen Maleïnsäure in Fumarsäure um, sondern auch andere Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphorige-, Arsen- und Oxalsäure, und zwar geschieht die Umwandlung bei den starken Säuren schon in der Kälte. Bei der Salpetersäure und Salzsäure nimmt die Umwandlung mit dem Konzentrationsgrade zu, bei der Schwefelsäure sind mittlere Konzentrationen die günstigsten Bedingungen. Sehr schwache Säuren (normale) wirken zum mindesten im Zeitraum von zwei Monaten bei Zimmertemperatur gar nicht. Es scheint somit eine sogenannte Säurewirkung vorzuliegen, und ergaben die Bestimmungen, daſs möglicherweise das Leitungsvermögen der Säuren einen gewissen Einfluſs ausübt. Die quantitativ untersuchten Säuren ordnen sich derart, daſs, von Jodwasserstoffsäure angefangen, Salz-, Bromwasserstoff-, Salpetersäure, Oxalsäure, Benzolsulfon-, Schwefelsäure immer schwächer wirken. Die Oxalsäure wirkt erst bei Beginn ihres Zerfalls in CO_2 und CO_2H_2, was für die Deutung der Umwandlung von Bedeutung sein dürfte. Maleïnsäure geht in 5 % Lsg. beim Erhitzen auf 130° selbst schon in Fumarsäure über, und wirkt unter analogen Umständen Oxalsäure beschleunigend, Benzolsulfon- und Schwefelsäure verzögernd ein, wobei festgestellt wurde, daſs die Menge der gebildeten Fumarsäure mit dem Leitungsvermögen in keinerlei Zusammenhang steht. Die Wirkung der Salzsäure wird durch Chlorammonium und Chlorlithium beschleunigt, der Endzustand zeigt aber sehr geringe Differenzen. Diese und ferner bei p-Brombenzylmaleïnsäure (Umwandlung beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° erst bei Zusatz von Jod) etc. gewonnenen Resultate machen es sehr unwahrscheinlich, daſs die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Additionsprodd. vermittelt wird; auſserdem bildet die glatte Überführung (durch HCl bei gew. Temperatur unter Ausschluſs von W.) des Maleïnsäureesters in Fumarsäureester ein schwerwiegendes Argument gegen die Maleïnsäureformel von ANSCHÜTZ. Als intermediäres Prod. Äpfelsäure anzunehmen, geht nicht, da es niemals gelungen ist, Äpfelsäure unter jenen Bedingungen in Fumarsäure umzuwandeln, unter welchen Maleïnsäure Fumarsäure liefert. Sehr wahrscheinlich beruhen die Umwandlungen auf verschiedenen Ursachen, von welchen eine ganz ausgesprochen katalytischer Natur ist. (MCh. 11. 323—25. 16/8. Graz.) WACHTER.

Ed. Ritsert, *Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette* (Forts. v. 90. II. 507). I. *Über die Beziehungen der Mikroorganismen zum Ranzigwerden der Fette.* Zur Entscheidung der Frage, ob etwa besondere Arten von Mikroorganismen auf Fetten verschiedener Herkunft mit Vorliebe sich ansiedeln, nahm Vf. die bakteriologische Analyse vor bei vier Fettarten: 1) *Schweinefett*, welches 1 Jahr lang in dem Nebenraum eines Schlachthauses stand; 2. *Wurstfett*, welches ½ Jahr lang am gleichen Ort stand wie 1; 3. *Kokosfett*, aus einer Apotheke, gut in einer Blechbüchse verschlossen, im Keller aufbewahrt; 4. *Butter*, welche 5 Wochen in einem feuchten Raume der Einw. der Luft ausgesetzt war. — Die Prüfung dieser Fette auf aërobe Organismen geschah wie folgt: Jedesmal eine Öse des ranzigen Fettes wurde in verflüssigter, steriler Nährgelatine (Reagierglächen) verteilt und aus dieser Mischung ebenfalls fünf Ösen in ein drittes Gläschen übergeimpft. Diese Mischungen wurden nun je in eine auf Eis stehende Doppelschale gegossen, sofort mit dem Glasdeckel bedeckt und nach dem Erkalten in einem Raum bei 15° zur Entwickelung der Kolo-

nien hingestellt. Zur Kontrolle wurden noch zwei Kulturen mit frischem Fett, jedoch ohne Verd. angesetzt. Die Reinkulturen zeigten, daſs die vier ranzigen Fette eine sehr groſse Menge von Keimen aller Art enthielten. Hauptsächlich fanden sich Keime von Schimmelpilzen (Oidien), Hefen und Kokken, Bakterien waren weniger allgemein, in frischem Fette fast gar keine.

Die Prüfung auf anaërobe Bakterien wurde in verschiedener Weise ausgeführt; einmal wurde eine Öse ranziges Fett mit steriler Gelatine gemischt und davon, wie oben, Verdd. hergestellt; ein andermal wurden Kulturen nach der ESMARCH'schen Methode (Rollgläschen) angelegt. Bei den anaëroben Kulturen zeigten sich nach 1—2 Tagen hauptsächlich fadenartige, zarte Wucherungen, durch die ganze M. verzweigt; aber auſser diesen Oidienmycelien kam noch ein sich sternförmig, wie eine Meduse ausdehnender Bacillus vor und ferner wurde noch ein unter Luftababschluſs Gelatine verflüssigender Bacillus vorgefunden, so daſs in diesen Kulturen häufig Höhlungen, Gasblasen, entstanden, an deren Grund sich die Kolonie befand. Vf. beschreibt des Näheren noch eine Oidiumart, eine Hefeart, einen braungelben Kokkus, einen Bacillus, welcher beim Verflüssigen der Gelatine sehr stark NH_3 entwickelt, und einen Bacillus, ein dickes Harzstäbchen, welches in Gelatine sich sternförmig ausbreitende Kolonien bildete.

Um die Beziehungen der Mikroorganismen zum Ranzigwerden der Fette zu ermitteln, vermischte Vf. sterilisiertes reines Schweinefett im halbflüssigen Zustande mit den Reinkulturen oder aus den ranzigen Fetten gezüchteten Organismen und titrierte vor Beginn und nach Beendigung der Verss. das Fett mit NaOH-Lsg. 5 g des Fettes wurden in einem trockenen Glaskölbchen mit 20 ccm absol. A., der vorher neutralisiert worden war, bei gelinder Wärme gel. und dann mit wss. Zehntelnormalnatronlauge titriert. Die Verss. mit den einzelnen Reinkulturen ergaben, daſs die auf ranzigen Fetten gefundenen Mikroorganismen sich auf reinem Schweinefett nicht nur nicht vermehren können, sondern fast ohne Ausnahme absterben; anaërobe Keime starben langsamer als aërobe. Die Acidität der Fette, ebenso wie Geruch und Geschmack blieben dieselben. Auch Bakteriengemische übten keine Wirkung auf reines Schweinefett aus. Die bisher im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht ausgeführten Verss. wurden bei Sonnenlicht wiederholt, und es zeigte sich, daſs letzteres doppelt wirkt: 1. starben unter dessen Einw. die Bakterien rascher ab, und 2. wurden alle Fette ohne Ausnahme ranzig. — Das Ergebnis der Unterss. faſst Vf. in folgende Sätze zusammen.

1. Auf allen ranzigen Fetten kommen (trotz saurer Rk.) die verschiedenartigsten lebensfähigen Keime, hauptsächlich Schimmelpilze, Oidien und Hefen vor.

2. In frischem unzers. Fette sterben die absichtlich zugesetzten Keime der verschiedensten aëroben und anaëroben Arten ab, weshalb anzunehmen ist, daſs Mikroorganismen zu dem Prozeſs des Ranzigwerdens der Fette in keiner ursächlichen Beziehung stehen.

3. Unter Einw. des Sonnenlichts sterben die Keime ebenfalls, und zwar rascher ab, und das Fett wird ranzig.

II. *Das Ranzigwerden steriles Fettes.* Vf. beobachtete systematisch die Einw. von Licht und Luft, sowie der Bestandteile der letzteren, O, N, CO_2 auf Fett in trockenem und feuchtem Zustande und unters. demgemäſs: A. Steriles Fett bei *Luftabschluſs.* a. an der Sonne; b. im zerstreuten Tageslicht; c. bei Lichtabschluſs *α.* bei gewöhnlicher Temperatur, *β.* bei Bruttemperatur. — B. Steriles Fett bei *Luftzutritt.* a. im Sonnenlicht; b. bei Lichtabschluſs. — C. Steriles Fett bei *Einw. verschiedener Gase.* a. O; b. CO_2, beide im Sonnenlicht, bei Lichtabschluſs, feucht, trocken; c. N; d. H.

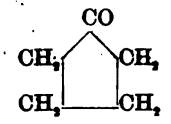
A. Steriles Fett bei *Luftabschluſs.* Steriles Schweinefett wurde bei Luftabschluſs, einerlei, ob das Fett in feuchtem oder trockenem Zustande war, selbst bei Einw. des

direkten Sonnenlichtes und in der Wärme nicht ranzig. Tierische Fette, Fettsäuren, Glycerinäther werden selbst durch längere Einw. von direktem Sonnenlicht bei vollständigem Luftabschluſs nicht ranzig.

B. Steriles Fett bei *Luftzutritt.* Fett, welches in geschwärztem Glase aufbewahrt war, zeigte selbst nach 60 Tagen keine Aciditätszunahme, wohl aber das dem Sonnenlichte ausgesetzte, das nach 8 Tagen schon ranzig schmeckte.

C. Reines Schweinefett bei Einw. von *Luft und verschiedenen Gasen.* Durch einen Zufall hatte Vf. wahrgenommen, daſs vom Fett unter diesen Umständen Gase absorbiert werden; beim Stehen eines mit Gummikappe verschlossenen, zu $^1/_5$ mit sterilem Schweinefett gefüllten Glaskolbens am Sonnenlichte wurde die Gummikappe von Tag zu Tag tiefer in den Hals hineingezogen. Anstatt der Gummikappe wandte Vf. nun Gummistopfen an, durch welche ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Gasrohr gesteckt war, das mit seinem längeren Schenkel in Hg tauchte. An dem Stand des Hg in der Röhre konnte der Fortschritt der Gasabsorption deutlich beobachtet werden. (Forts folgt.) (Naturw. Wch. **5**. 343—46; 354—56. Gieſsen. Hygien. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Ludwig Wolfes, *Ergebnisse der Untersuchung des Acetonöles vom Siedepunkte 75—135°.* Vf. suchte durch fraktionierte Destillation die Trennung der Körper im Acetonöl zu erreichen und erhielt drei Fraktionen, bei welchen sich gröſsere Mengen Öl ansammelten. 1. *Fraktion.* Der niedrigst sd. Körper, K. 80°, erwies sich als *Methyläthylketon.* 2. *Fraktion.* Als nächst höher sd. Körper, K. 102—103°, isolierte Vf. *Methylpropylketon;* Diäthylketon war nicht nachzuweisen. 3. *Fraktion.* Aus der Fraktion von 125—131°, welche vermutlich aus einer gröſseren Anzahl von Körpern besteht, konnte Vf. zwei Ketone, das *Methylbutylketon* und ein Keton darst., welches vielleicht mit dem Dumasin von KANE identisch ist. Letzteres Keton erhielt Vf. aus den Mutterlaugen von der Natriumdisulfitverb. des Methylbutylketons als ein bei ca. 130° sd. Öl, das jedenfalls noch nicht rein war. Mit konz. HNO_3 oxydiert, lieferte das Keton neben Bernsteinsäure Glutarsäure. Dem Keton kommt vermutlich die nebenstehende Formel zu. (ChZ. **14**. 1141—42.) HEFELMANN.



Louis Mangin, *Callose.* Diese Substanz ist neben Cellulose und häufig Pektinsubstanzen eine der hauptsächlichsten Bestandteile der Zellwand. Sie ist unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupferoxydammoniak, selbst nach Einw. von Säuren, ll. dagegen in kalter 1 %ig. Natron- oder Kalilsg., in Schwefelsäure, konz. Chlorcalcium und Zinnchlorür, unl. in Carbonaten der Alkalien und von Ammoniak, welche sie nur zum Aufquellen bringen. Mit Anilinblau, Rosolsäure und gewissen Azofarbstoffen treten Färbungen ein. Jod färbt gelb. Vf. zählt eine groſse Reihe von Pflanzen auf, in deren Membranen er die Callose gefunden hat. Namentlich bei den Thallophyten scheint sie eine groſse Wichtigkeit zu gewinnen. (Cr. **110**. 644—47. [24/3.*].) SACHSSE.

Richard Maly, *Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff.* Wie sich aus den Arbeiten von A. W. HOFMANN (B. **2**. 606) BAUMANN (B. **6**. 1376) und VOLHARD (B. **7**. 100) ergab, läſst sich aus Thioharnstoff der gemeine Harnstoff nicht durch Entschwefeln mit den Oxyden der schweren Metalle gewinnen. Diese Umwandlung läſst sich nach Vf. einfach und glatt bei gewöhnlicher Temperatur dadurch bewerkstelligen, daſs man zu einer kalten wss. Lsg. von Thioharnstoff eine solche von Kaliumpermanganat fügt, so lange sie entfärbt wird. Der Schwefel wird hierbei als Schwefelsäure herausgeholt, welche mit dem Kalium des Permanganats neutrales schwefelsaures Kali giebt, während der Schwefel selbst durch Sauerstoff ersetzt wird. Würde die Rk. glatt nach folgender Gleichung: $CH_4N_2S + 4O = CH_4N_2O + SO_3$

verlaufen, so müßten auf 1 Mol. Thioharnstoff 4 Atome oder 64 Gewichtsteile Sauerstoff, resp. die entsprechende Kaliumpermanganatmenge verbraucht werden; in der That ist aber der Verbrauch an Sauerstoff nur 56 Gewichtsteile oder $^1/_8$ weniger, als es die Theorie verlangt, was dadurch seine Erklärung findet, daß neben neutralem Kaliumsulfat auch etwas unterschwefligsaures Kali gebildet wird. Daß Thioharnstoff direkt in gewöhnlichen Harnstoff verwandelt wird, und sich nicht intermediär Cyanamid bildet, wurde durch einen besonderen Vers. festgestellt. — Wird die Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lsg. z. B. mit Permanganat bei Ggw. von Salpetersäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von Oxalsäure vorgenommen, so erhält man nach STORCH das wl. Nitrat, resp. wl. Oxalat der zweisäurigen schwefelhaltigen Basis: $HN=C(NH_2)-S-S-C(NH_2)=NH$, worüber demnächst Näheres veröffentlicht wird. (MCh. 11. 277—81. 16/8. [10/7.] Prag.) WACHTER.

O. Gressly und **M. Nencki**, *Zur Frage über die Konstitution des Carbonyl-amidophenols.* Carbonyl-o-amidophenol (Oxycarbamidophenol, Oxymethenylamidophenol), welches am besten nach R. SCHMITT durch Einw. von Phosgengas auf trockenes, in Bzl. oder Chlf. gelöstes Amidophenol dargestellt wird, bildet zwei isomere *Äthylester* der Zus.: a) $C_6H_4\begin{cases}NC_2H_5\\O\end{cases}>CO$ (F. 29°, krystallinisch), erhalten durch Kochen von Carbonyl-o-amidophenol mit der äquivalenten Menge Kali in alkoh. Lsg. mit Jodäthyl und Ausfällen mit W., zersetzt sich beim Erhitzen (180°) mit konz. Salzsäure unter Aufnahme von W. in CO_2 und Äthyl-o-amidophenolchlorhydrat; b) $C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>COC_2H_5$ (K. 225—230°, Öl), erhalten nach SANDMEYER durch Einw. von Imidokohlensäureester auf salzsaures o-Amidophenol; wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Chloräthyl und Carbonyl-o-amidophenol (F. 137°, Nadeln), zers. Letzterer Körper besitzt daher entweder die Laktimformel I (KALKHOFF) oder die Laktamformel II (BENDER):

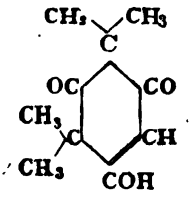
I $C_6H_4<\begin{matrix}N\\O\end{matrix}>C(OH)$ oder II $C_6H_4\begin{cases}NH\\O\end{cases}>CO$.

Um zwischen beiden zu entscheiden, prüften Vff. das Verhalten des Carbonyl-o-amidophenols im tierischen Organismus. Aromatische Substanzen mit einer Carboxylgruppe werden aus dem Tierkörper entweder unverändert oder mit Glykokoll gepaart ausgeschieden. Die Homologen des Bzls., aromatische Alkohole, Aldehyde u. Säuren werden in der Seitenkette oxydiert und ebenfalls als Carbonsäuren ausgeschieden. Hydroxylierte Verbb., zumal wenn sie kein Carboxyl enthalten, verlassen den Organismus als Ätherschwefelsäuren oder als Paarlinge der Glykuronsäure. Enthält ein Körper weder Carboxyl, noch Hydroxyl, und findet keine Oxydation der Seitenkette statt, so wird ein Wasserstoff im Benzolkern hydroxyliert, z. B. Bzl. wird im Organismus zu Phenol, Indol zu Indoxyl oxydiert. Da nun die an Kaninchen u. Hunden angestellten Verss. ergaben, daß das in den Magen injizierte Carbonyl-o-amidophenol im Organismus eine Hydroxylierung eines Wasserstoffes im Benzolkern erfährt, indem vom Tierkörper *Carbonyl-o-oxyamidophenol*, $C_6(OH)H_3\begin{cases}NH\\O\end{cases}>CO$ (Zers. bei 250—265°, kleine rhombische Prismen, ll. in A. u. wss. Alkalien; neutrale wss. oder alkoh. Lsgg. des Körpers geben schöne rote Färbung mit wss. Chlorkalklsg., purpurrote Färbung mit MILLON'schem Reagens), resp. hauptsächlich als Ätherschwefelsäure, $HSO_3O.C_6H_3\begin{cases}NH\\O\end{cases}>CO$, ausgeschieden wird, so erscheint die Formel

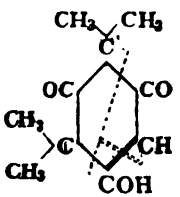
von BENDER und CHELMICKI, $C_6H_4\langle^{NH}_{O}\rangle CO$, als die richtige, da das Carbonyl-o-amidophenol von der Konstitution der Laktimformel (s. o.) nicht weiter hätte oxydiert werden dürfen. — Verss. mit m- und p-Carbonylamidophenol sind im Gange. (MCh. **11**. 253—59. 16/8. [19/6.].) WACHTER.

Alfons Spitzer, *Über Tetramethylphloroglucin.* Bei Einw. von Jodmethyl und Natrium auf Phloroglucin entsteht aufser Hexa- und Pentamethylphloroglucin als Nebenprod. Tetramethylphloroglucin, dessen Konstitution Vf. durch Spaltung mittels Salzsäure (1 g Substanz mit 20 ccm 40%iger Salzsäure 7 Stunden auf 200° erhitzt), festzustellen suchte. Als Spaltungsprodd. wurden erhalten: Kohlensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Diisopropylketon und wahrscheinlich Methylisopropylketon. Das Tetramethylphloroglucin besitzt demnach die Konstitutionsformel I und wird nach den Schemata II u. III in obige Prodd. durch HCl gespalten:

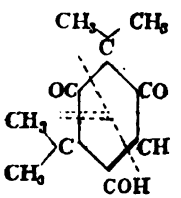
I.



II



III



Macht man sich über den Verlauf der Rk. eine der Einw. von HCl auf Pentamethylphloroglucin ähnliche Vorstellung, so wird die doppelte Bindung gesprengt u. die freiwerdenden Valenzen durch die Bestandteile des W. gesättigt:

$$\underset{\alpha}{COOH}-\underset{\alpha}{C(CH_3)_2}-\underset{\beta}{CO}-\underset{\gamma}{C(CH_3)_2}-\underset{\delta}{CO}-CH_3.$$

Wird das Molekül zwischen α u. β gespalten, so entstünde Isobuttersäure und Dimethylacetessigsäure, welche zur Bildung von Methylisopropylketon führt. Bei Spaltung zwischen γ u. δ resultieren Essigsäure und Isobutyryldimethylessigsäure, welche die Spaltung in Diisopropylketon und Kohlensäure erleidet. Hiermit ist die Stellung der vier Methylgruppen im Tetramethylphloroglucin nachgewiesen. (MCh. **11**. 287—90. 16/8. [10/7.] Wien. Chem. Univ.-Lab. von Prof. AD. LIEBEN.) WACHTER.

C. Glücksmann, *Über die Oxydation von Ketonen vermittels Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung* (2. Abhandlung). (Fortsetzung von **90**. I. 104.) Wird zu in W. suspendiertem Acetophenon (12 g) allmählich unter guter Eiskühlung und Umschütteln eine Lsg. von Kaliumpermanganat (32 g) u. Ätzkali (12 g in 1 l. W.) tropfenweise gegeben, so findet in guter Ausbeute unter Ausscheidung von Braunstein die Oxydation zu *Benzoylameisensäure*, $C_6H_5.CO.CO_2H$ (F. 60—62°, resp. 65°; in Übereinstimmung mit den Angaben von CLAISEN, B. **10**. 844) nach der Gleichung:

$$C_8H_8O + 2KMnO_4 = C_8H_6O_3 + 2MnO_2 + 2KOH$$

statt. Die Benzoylameisensäure wurde ferner durch ihr Bariumsalz, $(C_6H_5.CO.CO_2)_2Ba$ (CLAISEN), und das Phenylhydrazon, $C_{14}H_{12}N_2O_2$ (F. 153—154°, Nadeln; s. ELBERS, A. **227**. 342), identifiziert, so dafs einerseits die Behauptung von CLAUS (**90**. I. 936), dafs das Acetophenon unter keinen Umständen durch Kaliumpermanganat zu Glyoxylsäure oxydiert werden könne, hinfällig ist, andererseits die von K. BUCHKA und P. H. IRISH (**87**. 463) gegebene Erklärung, dafs das Acetophenon bei der Oxydation gleich nach der POPOFF'schen Regel gespalten wird, als unhaltbar erscheint. Die von BUCHKA und IRISH bei der Oxydation von Acetophenon zu Phenylglyoxylsäure

erhaltene geringe Ausbeute rührt wohl von dem Oxydationsmittel, alkalisches K… ferricyanid, her. Analoge Oxydationsprozesse können auch bei gewissen aliph… Ketonen stattfinden, wie sich nach Vf. aus der Oxydation des Pinakolins … methylbrenztraubensäure ergiebt, und ist daher der von BUCHKA u. IRISH (… gemachte Schluſs, daſs alle gemischten aromatisch-fetten Ketone, wie die entsp… den Verbb. der Thiophenreihe, bei der Wahl eines geeigneten Oxydationsmit… die entsprechenden α-Ketoncarbonsäuren überführbar sind, zu erweitern. Die U… wird fortgesetzt. (MCh. **11**. 246—52. 16/8. [19/6.] Wien. Chem. Univ.-Lab. v. … AD. LIEBEN.) WACHT…

Alfred Klauber, *Über ein Xylylhydrazin.* Auſser den Tolnylhydrazinen … bis jetzt keine der primären fettaromatischen Homologen des Phenylhydrazi… forscht worden. Ein solches neues Hydrazin stellte Vf. aus dem *α*-Metaxylidin, … Hauptbestandteile (ca. 75%) des Rohxylidins, nach den Angaben E. FISCHER'… Bereitung des Phenylhydrazins dar, indem salzsaures *α*-Metaxylidin (50 g in … W. und 40 g Salzsäure) mittels Natriumnitrit (25 g in konz. Lsg.) diazotiert u… entstandene klare Fl. unter Kühlung u. Schütteln in neutrales schwefligsaures Na… (250 g auf 700 g salzs. Metaxylidin) eingetragen wurde. Der hierbei erfolgende Ü… gang des zuerst entstehenden diazoxylolsulfosauren Natriums in *α-metaxylylhydra… sulfosaures Natrium*, $C_8H_9N_2H_2SO_3Na + {}^1/_2H_2O$ (Zers. bei 250°, farbl. Blätter, … in W. u. Weingeist, reduziert stark FEHLING'sche Lsg., sehr beständig) macht … durch Farbenwechsel von rot in lichtgelb bemerkbar. Vervollständigt wird die Re… tion durch Zusatz von Zinkstaub und Essigsäure zu dem bis zur Lsg. des Nd. … wärmten Gemenge, worauf sich aus der farbl. gewordenen Fl. obiges Hydrazin … (88% Ausbeute) beim Erkalten ausscheidet. Zur Gewinnung der freien Base … dieses Natriumsalz mit Salzsäure zersetzt u. aus der heiſsen Lsg. des Chlorhyd… mittels Lauge das *α-Metaxylylhydrazin*:

(F. 85°, gelbl. Nadeln, wl. in W., l. in Ä., ll. in A., redu… FEHLING'sche Lsg. in der Wärme, zers. sich beim längeren Li… an der Luft) ausgeschieden.

Das *α*-Metaxylylhydrazin liefert mit HCl und H_2SO_4 … krystallisierende Salze u. zeigt gegen Aceton, Bittermandelöl, … Acetessigester ein dem Phenylhydrazin analoges Verhalten. Reaktionsgleichungen:

1. $C_8H_{11}NHCl + NaNO_2 + HCl = C_8H_9N{-}NCl + 2H_2O + NaCl$
2. $C_8H_9N{-}NCl + Na_2SO_3 = C_8H_9N{-}NSO_3Na + NaCl$
3. $C_8H_9N{-}NSO_3Na + Na_2SO_3 + H_2O = C_8H_9N{-}NH_2SO_3Na + Na_2SO_4$
4. $C_8H_9N_2H_2SO_3Na + HCl + H_2O = C_8H_9N_2H_3HCl + NaHSO_4$.

Die Unterss. werden fortgesetzt. (MCh. **11**. 282—86. 16/8. [3/7.] Wien. Lab. … Prof. E. LIPPMANN.) WACHTER.

H. v. Perger u. **F. Ulzer**, *Über Tetramethylbenzidin und Farbstoffe aus demsel…* Die Pflanzenfasern substantiv färbenden Farbstoffe (Baumwollfarbstoffe, Tetrazo… stoffe, Diphenylfarbstoffe, Benzidinfarbstoffe) werden zumeist durch Kombination … Tetrazoverb oder einer durch wiederholte Diazotierung erzeugten Diazoverb. … einer oder zwei anderen aromatischen Komponenten (Amine, Phenole, Sulfo-, Carbo… säuren etc.) dargestellt. — Die Vff. haben die von MICHLER und GALATHÉ zuer… dargestellte, später als *Tetramethylbenzidin*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.C_6H_4N(CH_3)_2$, erkannte Ba… in besserer Ausbeute durch Anwendung konzentrierterer Säure (4% Anhydrid … Überschuſs) erhalten, nämlich 50% der theoretischen Ausbeute. Durch Einw. … Nitrit auf die salzsaure Lsg. erhielten die Vff. die bereits von MICHLER und H. PA… TINSON beschriebene Dinitroverb., F. 188—189° (daneben entsteht ein Dinitroderiva… vom F. 167°), welche, mit Sn und HCl reduziert, die entsprechende Diamidoverb.

Blättchen, vom F. 168°, liefert. In salzsaurer Lsg., mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert, entsteht *Tetrazotetramethyldiamidodiphenyl.* Durch Kombination des letzteren mit Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäure entstehen Farbstoffe von nicht bedeutend tinktorialen Eigenschaften. Im Hinblick auf die geringen Ausbeuten und die erwähnten geringen Färbeeigenschaften erscheint die praktische Bedeutung noch als sehr zweifelhaft. (MG. Wi. 1890. 34; ChJ. 141. Rep. 241.) HEFELMANN.

Ballard, *Zimtöl.* Das vom Vf. auf Ceylon aus der Rinde hergestellte Öl hatte eine D. von 1,019 u. wich daher von derjenigen der Handelsöle, welche D. 1,026—1,035 besitzen, sehr ab. Letztere stellen ein Gemisch von Zimtölen aus verschiedenen Teilen des Zimtbaumes vor. Das beste Öl liefert die Rinde, es besitzt D. von 1,019 bis 1,021, ein minderes Produkt erhält man aus den Abfällen und der Wurzelrinde, dessen D. zwischen 1,025—1,045 schwankt. Das schlechteste Öl von scharfem, brennendem Nachgeschmack erhält man aus den Blättern, dessen D. 1,040—1,045 beträgt. Die Händler mischen diese verschiedenen Öle zusammen, so dafs das Handelsöl, je nachdem das eine oder andere der aufgeführten Öle vorherrscht, verschiedenartig ausfällt. (PRd. 1890. 82; VNa. 5. 101.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Raphael Dubois, *Lichterzeugung durch Tiere und Pflanzen.* Vf. hat die Erscheinungen untersucht, welche durch Elektrolyse von Salzwasser hervorgebracht werden, das durch Beimischung von Extrakten aus leuchtenden tierischen Geweben oder durch leuchtende Mikroorganismen phosphoreszierend gemacht worden war. Namentlich wurde der leuchtende Schleim von Pholas dactylus angewandt. Bei der Elektrolyse eines damit versetzten Salzwassers erlischt das Licht am positiven Pole nach einiger Zeit, nachdem es in den ersten Augenblicken etwas stärker geworden ist. Auch am negativen Pole erfolgt Erlöschen der Lichterscheinung, nur an der Oberfläche in Berührung mit der äufseren Luft dauert sie noch fort. In der ganzen Röhre bleibt nur eine kleine leuchtende Scheibe an dem Punkte, wo die Fl. des positiven Pols Lackmustinktur nicht mehr verfärbt. Die Erscheinung erklärt sich dadurch, dafs am positiven Pole die Fl. schwach sauer wird und daher, wie immer bei Ansäuerung, die Lichterscheinung verschwindet, trotz der Anwesenheit von Sauerstoff, die sonst dazu nötig ist. Am negativen Pole vertreibt der sich entwickelnde H den O oder macht die Fl. alkal. Setzt man einen Tropfen Ammoniak zu der Fl. des positiven Pols, so erscheint die Lichterscheinung wieder, während man sie am negativen Pole durch Einblasen von Luft wieder hervorrufen kann. Mit photogenen Mikroben ist die Erscheinung schwieriger zu beobachten und läfst sich, einmal erloschen, nicht wieder hervorrufen. Nach diesen Beobachtungen kann die Lichterscheinung keine bloſse Wirkung der Atmung sein, da in der Fl., welche man durch Verteilung des Schleims von Pholas in Salzwasser nach dem Filtrieren erhält, keine Zellen mehr vorhanden sind, sondern nur abgerundete Körnchen, welche man auch in den leuchtenden Geweben findet. Vf. hält dieselben für protoplasmatische Granulationen, die, mit einer schwachen Lebensfähigkeit begabt, sich allmählich in krystallinische Granulationen umwandeln und dadurch Anlafs zu den Lichterscheinungen geben. (Cr. **111.** 363—66. [25/8.*].) SACHSSE.

C. Forti, *Gegenwart von Cholesterin und eines löslichen Kohlehydrats in den Samen der Melonen.* Das mit Ä. ausgezogene Fett der Samen enthält Lecithin, zu dessen Bestimmung nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter die Phosphorsäure bestimmt wurde. Nimmt man an, dafs aller Phosphor aus dem Lecithin, $C_{44}H_{90}NPO_9$, stammt, so enthielten 100 Teile des trockenen Fetts 1,009 bis 1,074% Lecithin, entsprechend 0,038 bis 0,041% P. Nimmt man ferner in den trockenen Samen ohne

Schale 49 % Fett an, so enthalten dieselben 0,0189 bis 0,02 % von als Lecithin vorhandenem Phosphor oder 0,494 bis 0,526 % Lecithin. Die zu diesen Bestimmungen angewandte Methode giebt indes nach SCHULZE u. STEIGER (89. I. 525) zu niedrige Resultate, weil ein gröfserer oder geringerer Teil der Substanz von Ä. nicht gelöst wird. Die Genannten empfehlen dafür, die mit Ä. erschöpften Samen noch mit A. zu behandeln und den P in den vereinigten Extrakten zu bestimmen, und in der That erhielt auch Vf. nach diesem Verfahren etwas höhere Zahlen, nämlich 0,024 % P, entsprechend 0,629 % Lecithin. An freien flüchtigen Fettsäuren enthielt das Fett nur geringe Anteile. Von 25 g desselben wurde ein Destillat erhalten, welches zu seiner Neutralisation 3,2 ccm $^1/_{10}$ normaler Barytlösung brauchte.

Zur weiteren Unters. wurde dann das Fett mit Natron verseift u. die getrocknete Seife mit Ä. ausgezogen. Der Rückstand dieses Ätherextraktes wurde mit A. gekocht. Aus dieser Lsg. schieden sich langsam gelbliche, fettige Krystallblättchen ab, welche nicht gänzlich aus fettiger Substanz u. Wachs bestanden. Die M. wurde mit alkoh. Kali ausgekocht und der Rückstand nach Vertreibung des A. mit Ä. behandelt. Der Rückstand des letzteren, in der Wärme in einem Gemisch von A. u. Ä. gelöst, gab beim Abkühlen dieser Lsg. Krystalle von Cholesterin. Der F. des letzteren lag bei 160°, es enthielt ein Mol. Krystallwasser, die Formel ist demnach $C_{26}H_{44}O.H_2O$, das W. geht bei 100° weg. Eine Spur der Substanz mit Salpetersäure zur Trockne eingedampft, giebt einen gelben Fleck, der mit einem Tropfen Ammoniak lebhaft rot wird. Die Lebhaftigkeit der Färbung nimmt durch Zusatz von etwas Natron zu. Die Lsg. in Chlf. wird durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure braun, dann in der Ruhe violett und endlich gelb. Die Schwefelsäureschicht färbt sich rotbraun und zeigt stark grüne Fluoreszenz. Die Lsg. in Chlf. mit sehr wenig Eisenchlorid und HCl verdampft, hinterläfst einen gelben Rückstand, der, in der Kälte mit Chlf. wieder aufgenommen und dann schwach erwärmt, violett wird und nachher, zur Trockne gebracht, schmutzig grün bleibt. Das $[\alpha]_D$ der Substanz in Chloroformlsg. ist 14,17.

Vf. hat ferner von diesem Cholesterin das Acetyl- u. Benzoylderivat dargestellt. Ersteres krystallisiert aus absolutem A. in glänzenden Blättchen, welche bei 170—173° zu einer citronengelben Fl. schm. Mit Kali gekocht, erhält man Kaliumacetat und das ursprüngliche Cholesterin. Als Formel ergab sich: $C_{26}H_{43}.O.C_2H_3O$. Das Acetylderivat aus dem Cholesterin der Galle krystallisiert in Nadeln und schm. bei 111°. Das Benzoylderivat des vom Verf. untersuchten Cholesterins ist in A. sehr wl., aus welchem es sich beim Abkühlen sofort in kleinen Krystallen abscheidet, welche bei 172—174° schm. Das Verhalten dieses Cholesterins und seiner Derivate entspricht nicht dem der bekannten Cholesterine und macht weitere Unters. notwendig.

Das in den Samen der Melone enthaltene l. Kohlehydrat dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, auch nach Behandlung mit Säuren. Wahrscheinlich gehört dasselbe der Galaktangruppe an. Es bildet ein amorphes, gelblich weifses Pulver, das sehr hygroskopisch ist. Ein Teil der Substanz wurde mit verd. HCl gekocht, und aus der entstandenen Verb. das Phenylhydrazinderivat dargestellt. Das krystallisierte Prod. schm. konstant bei 184—186°. Die entsprechende Verb. der Galaktose aus Milchzucker schm. nach FISCHER bei 182°; durch Oxydation des Kohlehydrats mit Salpetersäure erhielt Vf. ein Prod. von den Eigenschaften der Schleimsäure. (Staz. **18**. 580—83. [5/5.].) SACHSSE.

N. Passerini, *Zusammensetzung des Liebesapfels (Solanum Lycopersicum.)* (Vergl. BRIOSI **90**. II. 10). Die zur Unters. gelangenden Früchte wurden in Schale, Fruchtfleisch, Saft u. Samen zerlegt. 100 Tle. der frischen Früchte enthielten: 1,3 % Schale, 96,2 % Fleisch u. Saft u. 2,5 % Samen. 100 Tle. der Schale enthielten I. im frischen Zustande, II. bei 105° getrocknet:

	I.	II.
Wasser	59,5045	—
Verbrennl. Substanz	40,1701	99,1965
Asche	0,3254	0,8035

Die verbrennliche Substanz enthält 0,8685 N-haltige mit 0,1198 N u. 39,3016 Kohlehydrate u. Fett. Der Farbstoff des Fruchtfleisches besteht nicht aus einem, sondern aus zwei färbenden Prinzipien. Erschöpft man das Fleisch mit Ä., so erhält man beim Verdampfen desselben einen amorphen, goldgelben Rückstand, in welchem neben fettigen Bestandteilen auch schön rote Krystalle mit Metallglanz eingebettet sind. Einigermaßen lassen sich beide Farbstoffe dadurch trennen, daß man eine große Menge der äther. Lsg. freiwillig in einer Glasschale verdunsten läßt, wobei die Krystalle sich an dem Rande, der amorphe Farbstoff in der Mitte ausscheidet. Der rote Farbstoff besteht wahrscheinlich aus Carotin, zu dessen Isolierung Vf. die Methode von Immendorff (**90**. I. 163) anwandte. Das Verhalten beider Farbstoffe gegen Lösungsmittel u. Säuren wird ausführlich geschildert. Das gut ausgepreßte Fruchtfleisch enthielt in 100 Tln. I. der frischen, II. der bei 105° getrockneten Substanz folgende Stoffe:

	I.	II.
Wasser	93,6488	—
Verbrennl. Substanz	5,6884	89,5641
Asche	0,6628	10,4359.

In der verbrennlichen Substanz 0,9625 N-haltige mit 0,1540 N u. 4,725 g Kohlehydrate u. Fett.

Der Saft der untersuchten Liebesäpfel hatte ein D_{15}. von 1,018 33 u. drehte die Polarisationsebene nach links. Der Gehalt des Saftes der reifen Früchte schwankte bei vielen Bestimmungen zwischen 1,44—5,6%. Die Acidität wird vorwiegend durch Citronensäure bewirkt. Berechnet man die Säure vollständig auf Citronensäure, so schwankt der Säuregehalt des Saftes zwischen 0,0620—0,6975%. Nach der Reife der Frucht hin nimmt der Zuckergehalt zu, der Säuregehalt ab. Der gelbe Farbstoff des Saftes ist verschieden von dem des Fruchtfleisches, wie sich aus dem Verhalten gegen Lösungsmittel u. gegen Chlor- u. Bromwasser ergiebt. Der Saft enthält auch eine geringe Menge eines Alkaloids, wahrscheinlich Solanin. In 100 Tln. des Saftes I. oder in 100 Tln. des bei 105° getrockneten Saftrückstandes II. sind enthalten:

	I.	II.
Wasser	97,5632	—
Verbrennl. Substanz	1,8160	74,5239
Asche	0,6208	25,4770.

In der verbrennlichen Substanz 0,5312 N-haltige mit 0,085 N u. 1,2848 Kohlehydrate, Säuren etc.

Die Samen der untersuchten Liebesäpfel zeigten folgende Zus.: I. im normalen Zustande, II im getrockneten Zustande:

	I.	II.
Wasser	46,3036	—
Verbrennl. Substanz	51,3110	95,5576
Asche	2,3854	4,4423.

In der verbrennlichen Substanz 13,6369 N-haltige mit 2,1819 N u. 37,6751 Kohlehydrate, Fett etc.

Weitere Angaben des Vfs. beziehen sich auf den Gehalt der Früchte verschiedener Herkunft u. verschiedener Jahrgänge an näheren Bestandteilen (Glykose,

Säure, N-haltige, Cellulose, Fett). Die Analyse der Asche ergab in Prozenten derselben:

KO	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
59,4594	5,9878	1,3447	3,0943	0,2238	12,931	3,4896	0,2732	19,1364,

in Summa 105,9402 oder nach Abzug des dem Cl äquivalenten Sauerstoffes 101,6229. Auffallend ist die grofse Menge des Kalis, welches über die Hälfte der Asche ausmacht, auch der Chlorgehalt ist sehr beträchtlich. (Staz. **18**. 545—72. [10/3.].) SACHSSE.

J. C. Siebel, *Zur Chemie des Blattkeimes der Gerste.* Der Blattkeim enthält Rohrzucker und ähnliche Substanzen im Betrage von über 30% des getrockneten Materiales; er giebt über 60% Extrakt und über 7% l., nicht koagulierbare Eiweifsstoffe. Der Blattkeim enthält einen Überschufs an diastatischer Kraft. Verhältnismäfsig grofse Mengen von Rohrzucker können ohne die Mitwirkung von Chlorophyll und Sonnenlicht entstehen. Die Wurzelkeime ergaben an 30% l. Bestandteile mit einer etwa 7,6% Invertzucker entsprechenden Menge von FEHLING'sche Leg. reduzierender Substanz u. einer etwa 3,5% Rohrzucker entsprechenden Menge von reduzierender Substanz nach der Inversion. Die Verss., ob sich die Wurzelkeime, bezüglich eines Zuckergehaltes, ähnlich wie die Blattkeime verhalten, ergaben keinen Aufschlufs, obwohl schon früher in ersteren Diastase nachgewiesen wurde. (Vers.-Stat. f. Gärungsgew. Chicago; ABH. **30**. 463; VNa. **5**. 64—65.) PROSKAUER.

U. Kreusler, *Assimilation u. Atmung der Pflanzen.* In der Fähigkeit, eine gegebene Lichtstärke für die Assimilation zu verwerten, scheinen zwischen Ober- u. Unterseite des Blattes zuweilen spezifische Unterschiede zu walten. Der verfügbaren Lichtquelle gegenüber (Bogenlichtlampe von ca. 1000 Normalkerzen, wirkend im Abstande von 45 cm) verhielten sich Blätter verschiedener Pflanzen in dieser Beziehung verschieden: bei Rubus zeigten sich Ober- u. Unterseite gleichwertig, bei Ricinus bedingte Exposition der oberen Seite des Blattes eine bemerkenswert gröfsere Leistung. Die Beweiskraft dieser vorläufigen Verss. wird indes einigermafsen geschmälert durch den Umstand, dafs die betreffenden Exemplare nicht mit der erwünschten Gleichmäfsigkeit funktionierten. Als unerklärte, aber anscheinend gesetzmäfsige Erscheinung ergab sich hierbei eine Steigerung der Assimilationsthätigkeit im Verlaufe der ersten Versuchstage. Auch die Atmung zeigte unter sonst gleichen Verhältnissen oftmals eine Steigerung im Sinne späterer Versuchszeit, u. hier gewinnt es den Anschein, als ob ein mäfsiger Grad der Schwächung der sonstigen Lebensfunktionen geradezu fördernd auf die CO_2-Ausgabe hinwirken möchte. Das Gesagte gilt für eine Beobachtungstemperatur von 25° C.; über die Grenzen der Wirk. bei höher gesteigerter Temperatur ist folgendes auszusagen: Eine Temperatur von 40° bedingte für die geprüften Objekte in feucht gehaltener Luft noch keinerlei Schädigung der Pflanze. Die Assimilationsenergie zeigte sich gegenüber 25° bei Ricinus nicht vermindert, bei Prunus Laurocerasus sogar ganz erheblich vermehrt. Der wirklich produktive Effekt stellt sich infolge sehr gesteigerter Atmung bei Ricinus bereits zu Ungunsten, bei Laurocerasus trotz des erwähnten Umstandes noch in erheblichem Mafse zu gunsten des höheren Wärmegrades. Auch die Temperatur 45° bedeutet für einigermafsen lebenskräftige Objekte noch keinen Stillstand des Assimilierens. Bei frischen Exemplaren von Ricinus, Laurocerasus zeigte sich, wenn schon gegen vorher naturgemäfs stark verringert, die Wirk. noch ganz ausgeprägt produktiv, d. h. der Verbrauch an CO_2 überwog den sehr beträchtlichen Atmungsverlust. Unter Einrechnung des letzteren stellt sich die ganze assimilatorische Leistung noch fast auf die Hälfte (für P. Laurocerasus), beziehungsweise sogar zwei Drittel der optimalen. Bei durch Verss. schon etwas geschwächten Objekten fand CO_2-Absorption nicht mehr statt, u. eine assimilierende Thätigkeit kam dann entweder gar nicht oder doch nur in einem Minder-

betrage der Atmung — Licht gegen Dunkel — zum Ausdrucke. Ein völliger Stillstand des Assimilierens trat in allen Fällen bei 50° ein.

Für die pflanzliche Atmung liegt die Grenze der Wirk. bemerkenswert höher, als bezüglich des Assimilierens. Ein Maximum der CO_2-Ausgabe scheint im allgemeinen nicht unterhalb 45° zu erfolgen, ja liefs sich für ungeschwächte Objekte erst bei 50° nachweisen. Bei derart auf die Dauer offenbar schädigenden Temperaturen hält aber die hohe Ausgiebigkeit des Atmungsprozesses begreiflich nur kurz an, die Menge der entwickelten CO_2 läfst nach in dem Mafse, als das Gewebe der Pflanze ersichtlich nach u. nach abstirbt. Mit Steigerung der Wärme auf 60° hörte die CO_2-Produktion — gleichgültig, ob die Pflanze sich in trockener oder sehr feuchter Luft befand — plötzlich u. nahezu vollkommen auf. Die noch erübrigenden kleinen Beträge stehen mit dem Verhalten lebender Pflanzen aufser jedem Vergleiche. Eine durch Gift (Sublimatlösung) getötete Pflanze gab ebenfalls hinterher keine nennenswerten CO_2-Beträge mehr aus. Die bei gewöhnlicher Temperatur minimalen, bei gesteigerter Temperatur naturgemäfs etwas gröfseren Mengen dürften sich zwanglos durch einen rein chemischen Vorgang langsamen Oxydierens erklären. Wie bereits von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden ist, liegt demnach kein Grund vor, die Atmung der Pflanze als eine spezifische Lebensfunktion zu negieren. Eine postmortale Atmung im Sinne von Reinke findet nicht statt. (LJa. **19**. 649—68.) Sachsse.

Adam Prazmowski, *Wurzelknöllchen der Erbse* (vgl. **89**. II. 852). Nach den Ergebnissen der physiologischen Verss. kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dafs die Wurzelknöllchen für die Leguminosen sehr nützliche Organe darstellen, demnach in die Reihe der symbiontischen Bildungen gehören. Die Bakterien ziehen aus der Symbiose mit Leguminosen dadurch Vorteil, dafs sie auf Kosten der von den Pflanzen gebotenen Nahrung sich massenhaft vermehren und dann sowohl in der Vegetationsperiode der Pflanze (z. B. nach Beschädigung der Knöllchen durch Insekten), als namentlich nach deren Tode in vermehrter Anzahl wieder in den Boden gelangen. Andererseits beruht der Nutzen der Symbiose für die Pflanze darauf, dafs dieselbe unter Einfluſs der Bakterien die Befähigung erlangt, sich mit dem atmosphärischen Stickstoff zu ernähren. Hierbei entsteht nun die weitere Frage, ob diese Ernährung aus den N-Verbb. oder aus dem freien N der Atmosphäre erfolgt. Dieselbe läfst sich allerdings auf Grund der Verss. des Vfs. nicht direkt beantworten, da die Versuchspflanzen sich in einer gewöhnlichen, von N-Verbb. nicht befreiten Atmosphäre befanden. Trotzdem mufs es schon a priori als sehr unwahrscheinlich gelten, dafs die Assimilation aus den N-Verbb. erfolgen könne, und überdies hat schon Hellriegel gezeigt, dafs knöllchentragende Leguminosen bedeutende N-Mengen sich selbst in einer von N-Verbb. gänzlich oder nahe gänzlich befreiten Atmosphäre aneignen, u. dadurch den direkten Beweis für die Aufnahme des elementaren N erbracht.

In anbetracht der Thatsache, dafs nur knöllchentragende Pflanzen mit dem N der Atmosphäre ernährt werden können, ist es nicht zweifelhaft, dafs die Bindung desselben nur unter Vermittelung der Knöllchenbakterien von statten geht. Es ist möglich, dafs die Rolle der letzteren hierbei mehr eine indirekte ist, insofern sie gewissermafsen das Ferment darstellen, durch welches die Pflanze Fähigkeiten erlangt, die sie von hause aus nicht besitzt. Es ist aber auch möglich, dafs die Pflanzen selbst an der Bindung des freien N gar nicht beteiligt sind, sondern dafs dieser Prozefs nur von den Bakterien vollzogen wird, endlich könnte man sich auch eine gegenseitige Mitwirkung beider Organismen dabei denken.

Die Infizierung der Pflanzen mit den Knöllchenbakterien führt zunächst einen Schwächezustand derselben herbei, wird dieser überwunden, so kehrt sich das Verhältnis des weiteren Wachstums vollständig um, indem von diesem Momente an die infizierten Pflanzen kräftiger zu wachsen anfangen, als die nichtinfizierten. Der Zeit-

punkt, in welchem dieser anfängliche Schwächezustand überwunden wird, fällt genau mit der Zeit zusammen, in welcher die ältesten u. am meisten in der Entwickelung fortgeschrittenen Knöllchen sich zu entleeren anfangen. Aus den Unterss. über die Entwickelungsgeschichte der Knöllchen wissen wir nun, dafs die Entleerung auf einer Resorption der in den Knöllchen eingeschlossenen Bakterienkörper beruht und erst dann beginnt, wenn die Bakterien eine Reihe von tief eingreifenden Veränderungen erlitten haben. Auf Grund dieser Thatsachen sind wir berechtigt zu schliefsen, dafs die Pflanzen aus der Symbiose mit Bakterien erst dann Nutzen ziehen, wenn sie sich der Bakterienkörper bemächtigen, u. dafs die Resorption der Substanz derselben die nächste Ursache für das kräftigere Wachstum u. die gesteigerte Produktion der Pflanzen ist.

Die Resorption der Bakterienkörper stellt dasjenige Mittel dar, durch welches die Pflanze mit dem atmosphärischen N ernährt werden kann. Der unmittelbarste Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme könnte allerdings erst dann erbracht werden, wenn der Nachweis gelingen würde, dafs die Knöllchenbakterien auch aufserhalb der Pflanze, im Boden oder in Nährflüssigkeiten, das Vermögen besitzen, sich mit dem freien atmosphärischen N zu ernähren. Noch nicht ganz abgeschlossene Ernährungsversuche des Vfs. deuten darauf hin, dafs bei Mangel anderer günstiger N-Nahrung die Knöllchenbakterien den elementaren N der Atmosphäre aufnehmen können. Freilich scheint dieses Vermögen aufserhalb der Pflanze nicht besonders grofs zu sein, allein dieser Umstand hat wenig zu bedeuten, da ja die Bakterien im Zusammenleben mit der Pflanze solche spezifische Veränderungen erfahren können, durch welche sie in ihrem Vermögen, freien N zu assimilieren, gekräftigt werden. Der Annahme, dafs die Assimilation des freien N von den Bakterien ausgeübt wird, steht auch die Thatsache nicht entgegen, dafs die Knöllchen von aufsen von einer für Gase undurchdringlichen Korkhülle umgeben sind, denn es ist einleuchtend, dafs der N nicht gerade auf diesem Wege in die Knöllchen eingeführt zu werden braucht. Die Zufuhr desselben zu den Knöllchen kann auch auf anderem Wege, namentlich aber auf demselben, auf welchem das nötige Vegetationswasser u. die Mineralsalze zugeführt wird, stattfinden. (LVSt. **38**. 5—62. 3/9.) SACHSSE.

Giuseppe Spampani, *Kann das Mangan das Eisen bei der Pflanzenernährung vertreten?* Bei den Verss. wurde Hafer u. Lupinen in vollständig eisenfreien Nährstofflösungen u. an einem vor (eisenhaltigem) Staub geschützten Ort erzogen. Bei dem Hafer trat noch vor Entwickelung des dritten oder vierten Blattes die Chlorose ein u. wurde bald sehr intensiv. Zusatz von Mangan, sowohl in Form von Oxydul als von Oxydsalzen verzögerte den Eintritt der Chlorose etwas und verlängerte das Leben der Pflanze. Eisen hob die Chlorose auf. Ähnlich waren die Erscheinungen bei Lupine und Mais, so dafs als allgemeines Resultat die Nichtvertretbarkeit des Eisens durch Mangan sich herausstellte. (Staz. **19**. 5—33. [27/6.].) SACHSSE.

A. Pappel und **H. D. Richmond,** *Die Büffelmilch.* (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 97. — C. **90**. II. 523.) BODLÄNDER.

A. Herzen, *Magenverdauung.* Die Beobachtungen des Vfs. an einem mit Magenfistel versehenen Manne hatten gezeigt, dafs die Verdauung von geronnenem Eiweifs ungestört vor sich geht, trotz dem Eindringen von Galle in den Magen. Dagegen hat C. SCHIPILOFF (**90**. I. 46. 913) gefunden, dafs eine verhältnismäfsig geringe Menge Galle die Pepsinverdauung vollständig hindert, wobei der scheinbare Widerspruch zwischen beiden Beobachtungen durch folgendes zu beseitigen versucht wird: Mit der Galle dringt auch der Saft der BRUNNER'schen Drüsen in den Magen ein. Dieser Saft enthält ein peptonisierendes Ferment, welches, wie das Pepsin, nur angesäuert wirksam ist, u. dessen Wirksamkeit durch die Galle nicht aufgehoben wird. Vf. hat nun durch W. LIEBER Verss. anstellen lassen, um diese Erklärung zu prüfen,

wobei sich ergeben hat: 1. Die Infuse der BRUNNER'schen Strecke der Duodenalschleimhaut verdauen nur, wenn sie äufserst schwach angesäuert werden (höchstens 1‰). 2. Auch unter diesen Bedingungen verdauen solche Infuse das geronnene Eiweifs gar nicht, sondern nur gequollenes Fibrin, u. zwar äufserst langsam. 3. Die peptonisierenden Eigenschaften dieser Infuse wurden durch die Darreichung peptogenreicher Nahrungsstoffe nicht gesteigert. Daraus folgt, dafs bei dem vom Vf. untersuchten Fistelmanne es unmöglich der BRUNNER'sche Saft sein konnte, welcher die durch das unthätig gewordene Pepsin angefangene Verdauung fortsetzte u. vollendete. Also mufs es doch das Pepsin gewesen sein, trotz der Anwesenheit von Galle. Den scheinbaren Widerspruch kann sich Vf. nur dadurch erklären, dafs die Verhältnisse in einem Glasfläschchen u. im lebenden Magen durchaus verschieden sind. Ein gewisses Quantum Galle setzt wohl nur einen Teil des vorhandenen Pepsins aufser Thätigkeit. Sollte es auch sämtliches momentan vorhandenes Pepsin unthätig machen, so haben wir in der Schleimhaut eine Quelle für neues Pepsin, welches die Verdauung einfach fortsetzt. Man mufs auch noch eine andere Möglichkeit in Betracht ziehen, dafs die Galle nicht das Pepsin selbst, sondern vielmehr die Flocken Faserstoff oder die Würfel Eiweifs derart angreift, dafs dieselben in dem unbeweglichen Inhalte eines Glasfläschchens nicht mehr von der pepsinhaltigen Fl. gelöst werden können. Im Magen wird dagegen die unl. oberflächliche Schicht fortwährend durch Reibung beseitigt. Diese Auslegung wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs die Stücke sich in dem Mafse grün färben, wie sich die umgebende Fl. entfärbt. (CPh. **4**. 292—94. 16/8.) SACHSSE.

Sidney Martin und **Dawson Williams**, *Einfluſs der Galle auf die Pankreasverdauung.* In einer früheren Mitteilung haben die Vf. gezeigt, dafs bei dem Schweine die Ggw. von Galle oder Gallensalzen die Verdauung von Stärke durch Pankreasextrakt beschleunigt, indem dadurch der Betrag an Dextrin u. Zucker beträchtlich u. verhältnismäfsig erhöht wird. Dasselbe tritt auch ein bei Ochsengallensalzen und Ochsenpankreas u. bei menschlicher Galle u. Pankreas. Ochsengallensalze u. menschliche Galle vermehren also ebenfalls die amylolytische Wirkung des Pankreassaftes. Die Gallensalze bestehen aus einer veränderlichen Mischung von vorzugsweise Na-Salzen der Taurochol- u. Glykocholsäure. In der menschlichen Galle und der der meisten Säugetiere, sowie der Vögel u. Amphibien herrschen die Taurocholate vor, in der Schweinegalle die Glykocholate. Es wurden daher besondere Verss. mit beiden Salzen angestellt, welche eine Vermehrung der Zuckerbildung ergaben. Freie Glykocholsäure verhindert die Verdauung der Stärke durch Pankreas, wahrscheinlich wegen der sauren Rk. der Mischung. Glykokoll, Leucin und Tyrosin sind entweder von keinem Einfluſs auf die Pankreasverdauung der Stärke oder verzögern dieselbe etwas. Auch Natriumcarbonat verzögert dieselbe etwas, sogar bei Ggw. von Gallensalzen, obgleich in diesem Falle nicht so stark. Weitere Verss. zeigten, dafs die Fähigkeit der Galle, Pankreasverdauung zu beschleunigen, sich nicht auf die amylolytische Verdauung beschränkt, sondern sich auch und in noch stärkerem Mafse bei der proteolytischen Verdauung zeigt. (RSP. **48**. 160—65. [9/6.] London. Physiol. Lab.) SACHSSE.

Otto Krummacher, *Einfluſs der Muskelarbeit auf die Eiweifszersetzung bei gleicher Nahrung.* Die Arbeit von ARGUTINSKY (**90**. I. 598) hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs erhöhte Muskelarbeit eine Steigerung des Eiweifszerfalles zur Folge hat. Da jedoch die Verss. nur an einem Individuum angestellt wurden, so blieb das Ergebnis noch an anderen Individuen zu bestätigen, u. dann war auch noch die Frage, welche Rolle die Eiweifskörper bei der Muskelarbeit spielen, noch in keiner Weise gelöst. Der erste Schritt zur Lösung dieser schwierigen Frage dürfte sein, zu untersuchen, wie sich die N-Ausscheidungen bei Muskelarbeit verhalten, unter der Voraussetzung, dafs der Körper sich annähernd im N-Gleichgewicht befindet, u. die

Nahrung, sowohl die N-haltige, als die N-freie, während der Versuchsreihe dieselbe bleibt (vgl. die analoge Unters. von BLEIBTREU, **90**. I. 600). Die Unters. des Vf. wurde am eigenen Körper angestellt, wobei, dem Erwähnten entsprechend, für eine ganz gleichmäfsige Ernährung während der Versuchszeit Sorge getragen wurde. Zur Leistung der Muskelarbeit wurden Bergbesteigungen unternommen.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde eine Höhe von 1137,7 m erstiegen, das Körpergewicht betrug 68 kg. Die Arbeit betrug also 77363,6 kgm oder 182 Cal. Um diese Arbeit zu leisten, genügte, wenn man RUBNER's Zahlen zuläfst, 182 : 4,2 = 43,33 Eiweifs oder 6,713 g N. Zers. wurden 4,326 g N, also 64,4%. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde eine Höhe von 2403,79 m bestiegen, das Körpergewicht betrug 67 kg. Die Arbeitsleistung war also 161 053,93 kg oder 378,95 Cal. Um diese Arbeit zu leisten, genügte unter denselben Voraussetzungen wie vorhin 378,95 : 4,2 = 90,22 Eiweifs oder 13,93 g N. Zers. wurden 6,771 g N = 48%. (PAr. **47**. 454—67. Berl. Physiol. Inst.) SACHSSE.

G. Bastianelli, *Die physiologische Bedeutung des Darmsaftes.* Der aus einer THIRY'schen Fistel beim Hunde, sei es spontan, sei es auf Pilokarpininjektion ausfliefsende Darmsaft, unter antiseptischen Kauteln aufgefangen oder mit Thymol versetzt, gab mit Stärkekleister bereits nach 1 Stde. deutliche Reduktionswirkung, ebenso in die Fistel eingebrachter Stärkekleister schon innerhalb 30 Minuten. Der Darmsaft invertierte starke Rohrzuckerlösungen schon nach 30 Minuten deutlich. Weder in neutraler, noch auch (durch HCl-Zusatz) saurer Rk. löste der Saft gekochtes Hühnereiweifs u. Fibrin, ebensowenig bildete er aus Albumosen Pepton. Frische wss. Glycerinextrakte von Hundedünndarm erwiesen sich Stärkekleister gegenüber von diastatischer Wirksamkeit und invertierten Rohrzuckerlsgg., dagegen waren die Extrakte der Dickdarmschleimhaut fast ganz unwirksam. Bemerkenswerter Weise liefsen die Glycerinauszüge von Kalbsdünndarm jede Wirksamkeit vermissen. (MOLESCHOTT's Unters. z. Naturl. **14**. 138; Cm. **28**. 653. 30/8.) PROSKAUER.

Cesare Mazzetti, *Physiologische Wirkung des Carbothialdins.* Wegen der Unlöslichkeit der Substanz in W. wurde eine Emulsion derselben in Gummischleim angewandt und diese Fröschen oder Kaninchen subkutan beigebracht. Bei Fröschen tritt in etwas längerer oder kürzerer Zeit Tetanus ein, das Herz bleibt in Diastole stehen. Kaninchen zeigten sich widerstandsfähig gegen Carbothialdin. (ACF. **11**. 361—64.) SACHSSE.

Valerio Lusini, *Physiologische Wirkung des Thialdins.* Das Thialdin übt auf Frösche eine mäfsige Giftwirkung aus. Eine Dose von 0,021 g auf 100 g des Körpergewichtes rufen den Tod hervor. Bei Kaninchen bewirkt die im Verhältnis zum Gewichte gleiche Dose keine schweren toxischen Erscheinungen. (ACF. **11**. 365—72.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Beeinträchtigt Fahlberg's Saccharin die Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe durch Magensaft?* Die Verss. wurden unter Anwendung der vom Vf. in neuerer Zeit ausgearbeiteten Methode über das Verhalten der verdaulichen Eiweifsstoffe gegen Magensaft ausgeführt. Als Eiweifsmaterial, auf welches das Saccharin einwirken sollte, wurde Erdnufskuchen gewählt, dessen Eiweifs nach anderweiten Verss. des Vfs. aufserordentlich schnell verdaut wird. Der störende Einfluſs des Saccharins auf die Wirkung des Magensaftes trat deutlich hervor, dennoch möchte es Vf. unterlassen, irgend welche Folgerungen für den praktischen Gebrauch des Saccharins zu ziehen, da beim Genufs dieses Süfsstoffes selbstverständlich die Menge in Betracht kommt, die eine Person zu sich nimmt, und bei der Verdauung individuelle Eigenschaften eine grofse Rolle spielen. Saccharin ist kein einheitlicher Körper (Gemenge von Benzoësäuresulfinid, $[C_6H_4COSO_2NH]$, mit annähernd 40% Parasulfaminbenzoësäure), und dürften nähere Unterss. über die Frage, ob beide Hauptbestandteile in

gleicher Weise verdauungshemmende Eigenschaften haben, nicht ohne Interesse sein. (LVSt. **38**. 63—68. 3/9.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Hesselbach, *Untersuchungen über das Salol und seine Einwirkung auf die Nieren.* Vf. erwähnt einen Fall, wo nach Salolgebrauch der Tod der Patientin eintrat. Verss. mit Salol und verwandten Körpern (Phenolen) erwiesen, daſs die nach Salolintoxikationen beobachteten Nierenveränderungen hauptsächlich unter der Einwirkung des im Salol enthaltenen Phenols zu stande kommen. Wahrscheinlich hat auch bei dem erwähnten Falle das Phenol toxisch gewirkt. Vf. schlieſst daher mit den Worten: „Infolge seines hohen Phenolgehaltes ist das Salol ein so giftiger Körper, daſs seine unbeschränkte therapeutische Verwertung am Krankenbette Bedenken erregt. Bei bestehenden Nierenleiden, akuten und chronischen, ist die Anwendung des Salols kontraindiziert.“ Die KOBERT'sche Warnung vor dem Salol ist also nicht, wie SAHLI glaubt, aus der Luft gegriffen. (FM. **8**. 453—59. 495—506. Halle u. Diss. Halle 1890). PROSKRUER.

G. Jukna, *Über Condurangin.* Die Arbeit enthält die Ergebnisse von Verss. mit einem aus Cortex Condurango dargestellten Gemisch von mindestens 2 Glykosiden und einem Harzglykosid, welche aber wenigstens qualitativ gleichartig zu wirken scheinen. Hunde und Katzen töten 20—24 mg pro Kilogramm Körpergewicht intravenös injiziert, die doppelte Dosis etwa vom Magen aus; ähnlich verhalten sich Meerschweinchen; Kaninchen und Hühner sind etwas unempfindlicher, Frösche sterben nach 3 mg. Die Nervenwirkung betrifft Gehirn und Medulla oblongata, nicht das Rückenmark. Isolierte Froschmuskeln und -nerven verlieren in 0,5—10,0% Conduranginlsg. nach anfänglicher Steigerung ihrer Erregbarkeit dieselbe vollkommen. 0,01—0,1 g, viermal pro Tag gereicht, schadete Carcinomkranken nicht, ebensowenig die centigrammweise Einspritzung in Tumoren. Die decoct. cort. Condurango heifs filtriert enthält die wirksamen Substanzen nicht, wohl aber die alkoh. Tinktur und der weinige Auszug der Rinde. (Arb. pharmakol. Inst. Dorpat, her. v. KOBERT 1890; DMW. **16**. 811. 4/9.) PROSKAUER.

Aug. Hoffmann, *Über Diuretin.* Das Präparat ist ll. und wird am besten in wss. Lg. verabreicht, da das Pulver schon an der Luft in wenigen Tagen Zerss. eingeht, welche die Wirksamkeit des Medikamentes beeinträchtigen u. das Eintreten etwaiger ungünstiger Nebenwirkungen (Erbrechen) verschulden können. Zusatz von Fruchtsirupen, Succ. liquir. oder Pflanzeninfusen ist wegen des Säuregehaltes dieser Stoffe zu vermeiden, welcher letztere reines unl. Theobromin ausfällt. Daſs das Theobromin in Form von Diuretin verabreicht, wirklich resorbiert wird, wurde durch Nachweis desselben im Harne sichergestellt. Die Tagesdosis ist 5 g, doch kann bis zu 7 g gegangen werden. Bei Herz- u. Nervenkranken wurde fast in jedem Falle, wo das Diuretin zur Verwendung gelangte, ein günstiger Erfolg erzielt. Es gelang mehrfach, wo Digitalis, Strophanthus, Coffein u. andere in diesem Sinne wirkende Mittel versagt hatten, durch Diuretin noch erhebliche Diuresen zu erzielen, die sich in einzelnen Fällen bis auf eine tägliche Harnmenge von 6 bis sogar 7 l steigerten. Die diuretische Wirkung kommt durch eine Beeinflussung der Nierenepithelien, verbunden mit einer günstigen Wirkung auf das Herz zu stande. Unangenehme Nebenwirkungen von besonderer Bedeutung, ebenso kumulierende Wirkung besitzt das Mittel nicht, ebensowenig tritt Gewöhnung an dasselbe ein. (Heidelberg 1890. [1/7.*] Vortrag. Med. Ges.) PROSKAUER.

v. Schroeder, *Über die Verordnung des Diuretins.* Das von der Firma KNOLL & Co. (Ludwigshafen) in den Handel gebrachte Diuretin enthält 48% Theobromin,

während Präparate anderer Herkunft nur 30—38% Theobromin aufweisen (cfr. Vulpius **90**. II. 27). Vf. empfiehlt daher das erstere Präparat, mit welchem Gram (s. nachst. Ref.) seine Verss. angestellt hatte. Eine ganz zweckmäfsige Formel zur Verabreichung des Diuretins ist folgende: Rp. Diuretini Knoll 5—7 g Aq. dest. 90,0, Aq. Menth. pip. 100,0, Sirup. simpl. 10,0, M. D. S. 1—2 stdl. einen Efslöffel. (TMon. 1890. Juli. Strafsburg.) Proskauer.

Christian Gram, *Klinische Versuche über die diuretische Wirkung des Theobromins.* Veranlafst durch die Mitteilungen v. Schroeder's (**90**. I. 489) über das Diuretin, hat Vf. klinische Verss. damit angestellt und gefunden, dafs das reine Theobromin, bei Menschen schwer resorbiert wird, nach der Resorption stark diuretisch wirkt, ohne eine Einw. auf das Herz auszuüben. Die Diurese ist als eine direkte Wirkung auf die Niere aufzufassen. Das Diuretin (Theobromin-Natron salicylic.) wird gut resorbiert, wirkt stark diuretisch, ist ganz ungiftig und bewirkte nur einmal bei einem sehr herabgekommenen Kranken ein wenig Schwindel. Die gewöhnliche Tagesdosis des Diuretins beträgt ca. 6 g, welche man in Einzeldosen von je 1 g giebt. Das salicylsaure Natron steht zu dem Eintritt der vermehrten Diurese in keiner Beziehung, denn in mehreren Fällen wurde vorher dieses Salz ohne jeden diuretischen Effekt gegeben. (TMon. 1890. 10. Januar. Kopenhagen.) Proskauer.

R. v. Jaksch, *Über Uricacidaemie.* Garrod hatte im Blute beim Gichtanfall Harnsäure nachweisen können. Vf. hat über das Vorkommen von Harnsäure im Blute des Lebenden eingehende Studien angestellt. Das Blut, welches mittels Schröpfköpfe entnommen war, wurde gewogen, mit W. verd., durch K. unter Säurezusatz vom Eiweifs befreit, filtriert und das Filtrat mit Magnesiamischung und ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. versetzt u. nach den Angaben von Salkowsky u. Ludwig weiter behandelt. In 9 Fällen von 105 wurden in 90—300 g Blut keine nachweisbaren Mengen Harnsäure, auch keine Xanthinbasen gefunden, erstere somit nicht bei nervösen Affektionen (Tabes, Sklerose, Polyneuritis), dagegen fanden sich in diesen Fällen Xanthinbasen, namentlich Hypoxanthin. Harnsäure war auch nicht in 9 Typhusfällen vorhanden, solange Fieber bestand. Vf. stellt schliefslich den Satz auf, dafs Uricacidaemie bei Erkrankungen der Sauerstoffträger des Blutes, der roten Blutzellen, auftritt. — Bei Unters. von Transsudaten und Exsudaten wurden wiederholt — insbesondere bei Nephritikern — gröfsere Mengen Harnsäure u. in einem an Buttersäure sehr reichen Eiter in 810 ccm 0,22 g einer salzsauren Xanthinverb. beobachtet, die sich wie Guanin verhielt. Der Eiter stammte aus einem perinephritischem Abszesse. Auch im Eiter, der einer Tuberkulose der Pleura entstammte, konnte Vf. Guanin nachweisen. (DMW. **16**. 741—42. 14/8. Prag.) Proskauer.

P. Ehrlich u. A. Leppmann, *Über schmerzstillende Wirkung des Methylenblaus.* Reines, chlorzinkfreies Methylenblau wirkt bei bestimmten Formen schmerzhafter Lokalaffektionen, d. h. bei allen neuritischen Prozessen u. bei rheumatischen Affektionen der Muskeln, Gelenke u. Sehnenscheiden, schmerzstillend. Das Mittel geht rasch in die Blutbahn über, denn schon nach $^1/_4$—1 Std. nach der innerlichen Verabreichung oder der Injektion war der gelassene Urin hellgrün, nach 2 Stdn. blaugrün, nach 4 Stdn. dunkelblau. Bisweilen trat die Färbung erst nach dem Erhitzen oder nach einigem Stehen ein (Leukomethylenblau). Pathologische Bestandteile ergab der Urin niemals. Eine bläuliche Färbung besafsen auch die Fäces u. der Speichel, dagegen waren die Haut, die Schleimhäute oder Sclerae nie gefärbt. (DMW. 16. 493—94. 5/6. Berlin.) Proskauer.

C. Raimondi, *Die wirksamen und giftigen Bestandteile der Lupinen.* (ACF. [6a.] **12**. 3—32. — C. **90**. II. 157.) Sachsse.

Ernst Almquist-Gothenburg, *Über das vermehrte Auftreten des Darmtyphus an einer Anzahl von mehr oder minder typhusfreien Orten nach jahrelangen Zwischen-*

räumen. Der Darmtyphus nimmt in den Städten durch sanitäre Arbeiten, sowie Wasserleitungs- u. Kanalisationsanlagen im allgemeinen stark ab. Jedoch kann die Krankheit in den in kürzerer oder längerer Zeit verschonten Städten wieder bösartig auftreten u. sogar Jahre lang schwer herrschen. Die nächste Ursache dieses unerwarteten Verhältnisses ist wohl manchmal die Vergiftung der Wasserleitung gewesen, bei mehreren Epidemien scheint jedoch dieser Erklärungsgrund nicht zutreffend zu sein. Die Ätiologie des Darmtyphus ist noch nicht genugsam beleuchtet, wir müssen vor allem weitere Untersuchungen über die Biologie der betr. Bakterien abwarten. Auch muſs der Entwickelungsgang des lokalen Krankheitsherdes näher studiert und mehr gewürdigt werden. (Vortr. Intern. Med. Kongr. Aug. Berlin.) PROSKAUER.

E. Ludwig u. Ed. Zillner, *Über die Lokalisation des Quecksilbers im tierischen Organismus nach Vergiftungen mit Ätzsublimat. Mitgeteilt von* E. LUDWIG. Vf. teilt seine Unterss. über den angeführten Gegenstand, welche er bereits (**89**. I. 610) kurz veröffentlicht hatte, ausführlich mit. Vor längerer Zeit (**77**. 603; **81**. 202) hatte derselbe eine Methode zum Nachweis geringer Quecksilbermengen im Harn etc. ausgearbeitet; quantitativ bestimmt er dasselbe jetzt folgendermaſsen: Die zerkleinerten, gewogenen Organe werden mit 20%iger HCl am Rückfluſskühler bis zur Lsg. der Substanz über freiem Feuer gekocht. Man fügt der auf etwa 60° abgekühlten Fl. Kaliumchlorat in kleinen Portionen nach u. nach so lange zu, bis sich die dunkle Fl. aufhellt, läſst erkalten u. filtriert. Das Filtrat, welches durch das Waschwasser stark verd. ist, versetzt man mit 5 g Zinkstaub, rührt tüchtig um, wiederholt den Zusatz u. gieſst nach dem Absitzenlassen die Fl. ab, wäscht den ungelösten Zinkstaub zuerst mit W., dann unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, darauf wieder mit W. unter Dekantation aus u. bringt ihn auf ein Trichter über Glaswolle, wo er mit A. vom W. befreit und im Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Die Destillation des durch den Zinkstaub festgehaltenen Quecksilbers geschieht in einem Verbrennungsrohre, an welches ein PELIGOT'sches U-Rohr angeschmolzen ist u. in einem Strome trockener Luft. Die Röhre ist am verengten, zum U-Rohr führenden Teile mit einem lockeren Asbestpfropf versehen, dann kommt eine Schicht von frisch ausgeglühtem, gebranntem Kalk in hanfkorngroſsen Stücken, sodann ein Asbestpfropf, nach diesem eine Schicht körniges Kupferoxyd, abermals ein Asbestpfropf u. endlich der Zinkstaub, welcher gegen das weite Ende des Rohres, welches mit dem Sauerstoffgasometer verbunden wird, wieder durch einen Asbestpfropf abgesperrt ist. Das U-Rohr wird von auſsen durch W. gekühlt. Zuerst wird der Kalk u. das Kupferoxyd erhitzt, ein Luftstrom durch den Apparat geleitet u., wenn erstere glühen, der Zinkstaub — aber nicht zum Glühen — erhitzt. Durch diese Anordnung wird das Hg in reinem Zustande, frei von organischen Substanzen, abgeschieden. Nach vollendeter Dest. wird das U-Rohr abgesprengt u. die zugleich kondensierte geringe Wassermenge mittels eines Luftstromes entfernt. Darauf wägt man Rohr mit Hg, vertreibt dieses durch Erhitzen im Luftstrome daraus u. wägt es wieder. Aus der Gewichtsdifferenz erfährt man das abgeschiedene Hg. Die Methode liefert im ungünstigsten Falle ca. 90% des vorhanden gewesenen Hg.

Zu den Feststellungen über die Lokalisation des Hg im Organismus dienten teils Hunde, welche zu diesem Zwecke vergiftet wurden, teils Leichenteile von mehreren nach Hg-Vergiftungen ($HgCl_2$, Quecksilbersulfat u. met. Hg [oleum ciner.]) Gestorbenen. Die Resultate lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen:

In Bezug auf die Verteilung des Hg nach akuter Vergiftung durch $HgCl_2$, wenn das Gift per os einverleibt ist, verhalten sich der Organismus des Menschen u. jener des Hundes sehr ähnlich. Der Hg-Gehalt des Dickdarmes ist gröſser als der des Dünndarmes, mit Ausnahme solcher Fälle, in denen der Tod bald nach Einverleibung des Giftes erfolgt, und sodann im Magen und Dünndarm viel, im Dickdarm dagegen

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

wenig Hg gefunden wird. Der gröfsere Hg-Gehalt des Dickdarmes bei langsamer verlaufenden Sublimatvergiftungen hängt wohl mit den anatomischen Veränderungen im Dickdarme zusammen, die bei solchen Vergiftungen schon so oft beobachtet und beschrieben wurden. Der Hg-Gehalt der Leber ist relativ grofs, u. zwar ebenso, wenn der Tod bald, als wenn er erst längere Zeit nach der Einnahme des Giftes erfolgt. Noch bedeutender ist der Hg-Gehalt der Niere, etwas geringer jener der Milz. Die Galle enthält nur wenig Hg, in einem Falle akuter Vergiftung war sie sogar frei von Hg. Die Schilddrüse wies einen nennenswerten Hg-Gehalt auf; allerdings ist derselbe geringer, als jener der Niere, Leber und Milz. — In den Speicheldrüsen wurde Hg nicht gefunden (nur eine Unters. angestellt). Der Hg-Gehalt der Lunge ist gering, derjenige des Gehirns nur Spur und quantitativ nicht bestimmbar, desgleichen derjenige der Knochen. Die Muskeln enthielten nur geringe Hg-Mengen. Dafs das Quecksilber lange von der Leber und Niere zurückgehalten werden kann, bewies ein Fall von Vergiftung eines Kindes, welches noch fünf Wochen, nachdem es eine Sublimatlösung getrunken hatte, lebte. Bei der Unters. der Leichenteile waren Gehirn, Muskeln u. Darm quecksilberfrei, dagegen enthielt die Leber u. Niere noch deutliche Spuren des Metalls.

Die Verhältnisse bezüglich der Lokalisation des Hg nach intrauteriner Irrigation mit $HgCl_2$-Lsg., nach Einführung von Quecksilbersulfat per os u. nach subkutaner Applikation von met. Quecksilber in der Form von grauem Öl sind denen, welche nach der internen Applikation des Ätzsublimates eintreten, sehr ähnlich. (Sep. a. Wien. klin. Wochenschr. 1889. Nr. 45; 1890. Nr. 28—32.) PROSKAUER.

Carl Bohland u. Heinrich Schurz, *Harnsäure und Stickstoffausscheidung bei Leukämie.* Die in der Litteratur vorliegenden Angaben über die Harnsäureausscheidung bei der Leukämie sind ziemlich zahlreich, haben aber keineswegs zu einem einheitlichen Resultate geführt. Die meisten Forscher haben indes eine relative Vermehrung der Harnsäure im Vergleiche zum Harnstoff gefunden. Diese Änderung des Verhältnisses kann nun einmal herrühren von der täglichen Zunahme der Harnsäuremenge oder von einer Abnahme der täglichen Harnstoffausscheidung. Da diese Gesichtspunkte bisher bei der Frage nach absoluter u. relativer Vermehrung der Harnsäure bei der Leukämie nicht genügend berücksichtigt waren, so war hierdurch eine erneute Prüfung gerechtfertigt. Die Zahlen, welche Vff. für die tägliche Harnsäureausscheidung erhielten, ergeben beim Vergleiche mit den Zahlen für normale Individuen bei gleicher, nämlich gemischter Kost, eine absolute Vermehrung der Harnsäureproduktion. Das Verhältnis des Stickstoffes, der in der Harnsäure ausgeschieden wird, zu dem Gesamtstickstoffe des Harns fand POTT bei Normalen 1 : 21,009 u. 1 : 19,724. Für die beiden ersten Fälle der Vff. ergiebt sich ohne weiteres, dafs bei leukämischen Kranken dieses Verhältnis erheblich geändert ist, es ist hier 1 : 9,446 u. 12,77. Dagegen ist in dem dritten Falle das Verhältnis im umgekehrten Sinne verändert u. ist 1 : 24,4. Es liegt dies offenbar daran, dafs hier unter dem Einflusse des Fiebers die N-Ausscheidung noch mehr gesteigert war, als die Harnsäureproduktion. Man könnte nun vielleicht behaupten, die Änderung in den beiden ersten Fällen sei bedingt durch eine Verminderung der N-Ausscheidung durch eine Herabsetzung des Eiweifsumsatzes, was indes nach den vorhandenen Umständen ganz sicher nicht der Fall war. (PAr. **47**. 469—509. Bonn. Mediz. Klinik.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Jaccard, *Der Ursprung von Asphalt, Bitumen und Petroleum.* Vf. geht von einer Unters. der Vorkommnisse des Kanton Waad u. Neuchatel aus. Im Val-de-Travers, dem Gebiete der mächtigsten Entwickelung, gehört der Asphalt dem Urgon

u. Neocom an (unterer Kreide); tritt jedoch nur beschränkt in diesen Schichten auf, wie etwa die Steinkohlenflötze in der Steinkohlenformation. Keinerlei Anzeigen liegen vor, dafs der Asphalt dieses Kalksteines erst nachträglich gebildet oder eingedrungen sei, nichts spricht dafür, dafs er vegetabilischen Ursprungs sei, alle Anzeichen für animalischen Ursprung. Es folgt eine namentliche Aufzählung und kurze Charakteristik der Asphalt führenden Urgonschichten des Juragebirges, hieran schliefst sich eine Betrachtung bitumenreicher Juraschichten und der Bitumen wie Petroleum führenden Molassekomplexe. (AGen. **23**. 501—40. [15/6.].) SAUER.

Michel-Lévy u. **Munier Chalmas**, *Über neue Formen krystallisierter Kieselsäure.* Verff. sind dazu gelangt, nach ihrem optischen Verhalten folgende Arten krystallisierter Kieselsäure zu unterscheiden. 1. Chalcedon. 2. Quarzin. 3. Quarz. 4. Lutecit. Es bleibt abzuwarten, ob die von den Vff. angegebenen optischen Unterscheidungsmerkmale derartig konstante sind, dafs sie zur Aufstellung von vier, statt der bisher bekannten zwei Arten (Quarz u. Chalcedon) krystallisierter SiO_2, vom Tridymit abgesehen, berechtigen. (Cr. **110**. 649—52. [24/3.*].) SAUER.

Scheibe, *Über Schwerspatzwillinge* von der Grube Morgenrot-Alexe, Gehlberg (Thüringer Wald) mit Zwillingsstreifung nach der Makrodiagonale. — *Über Agalit* (= Asbestin) aus dem St. New-York ein breitstrahliges, faseriges Mineral von der Zus. des Talks, zeigt, optisch unters., dafs die Ebene der optischen Axen in die Richtung der Vertikalaxe fällt, erste Mittellinie senkrecht auf der Spaltfläche steht, der Axenwinkel 30—40° beträgt, Dispersion $\varrho > v$ und Doppelbrechung negativ ist. H = 3—4. Diese Eigenschaften verweisen auf Bastit; demnach wäre der Agalit als ein veränderter Enstatit zu betrachten. (ZDG. **41**. 563—64. [3/7.*].) SAUER.

Gürich, *Über die Goldlagerstätten in Deutsch-Südwestafrika.* Die besprochenen Vorkommnisse sind: Die Ussab-Goldmine, am rechten Ufer des Schwachaub; im Biotitgneise mit Granat- u. Kalklagern finden sich wolkig-streifige Anreicherungen von Kupferkies u. Buntkupfererz, meist nur 1 ccm stark, welche vereinzelt makroskopische Goldflitterchen führten; ähnlich sind die Verhältnisse der Goldmine am oberen Aïb. Die Pot-Mine im Gebiete von syenitartigen Hornblendegneisen mit Granatepidotlagern; wo letztere der Zers. anheimgefallen sind, da tritt das Gold mit Magnetit, Malachit, Kieselkupfer, Kupferpecherz u. Brauneisen auf. In einem anderen Granatfelslager dieses Gebietes wurden Kupferglanz, Molybdänglanz u. derber Scheelit aufgefunden. In dem Gebiete von Niguib am unteren Kuisib stellen sich im Gneise zahlreiche Quarzmassen, lager-, seltener gangartig ein mit gediegen Wismut, Wolframit u. feinverteiltem Gold. Im Chuosgebirge mit seinen beiden, aus krystallinem Kalk und Skapolithgneis bestehenden Ketten finden sich ebenfalls Quarzlinsen und Gänge mit Freigold, teils für sich, teils an Kupferglanz gebunden. In den Gebirgen zwischen Ulsakos u. Karibib ist Gold an die kiesigen Bestandmassen von Kalklagern gebunden, welche weithin sichtbare Riffe bilden. Der blendendweifs krystalline Kalk führt Tremolit und Skapolith und das Gold in braunen dolomitischen zersetzten Partien mit Brauneisenerz u. Malachit. Vf. unterscheidet demnach folgende Typen des Goldvorkommens in Südwestafrika: 1. Typus Ussis; Gold mit Wismut in streichenden Quarzgängen. — 2. Typus Ussab; Gold im Ausgehenden von Kupfersulfideinlagerungen im Gneise. — 3. Typus Pot-Mine; desgl. im Granatfels. — 4. Typus Usakos. Gold in zersetzten Kupfer- u. Eisenkiesen im Kalkstein. — 5. Typus Chuosgebirge Quarzgold an Kupferglanz gebunden. GÜRICH spricht auf grund seiner Unters. dem Goldbergbau im südwestafrikanischen Schutzgebiete keine günstigen Aussichten zu, beschränkt aber naturgemäfs dieses Urtheil auf die von ihm besuchten Punkte. Doch müfsten auch für diese nach Ansicht des Ref. die Ergebnisse der Unters. eines erfahrenen Bergingenieurs abgewartet werden, bevor man sich bei diesem absprechenden Urteile beruhigte. (ZDG. **41**. 569—73. [13/8.*].) SAUER.

A. Schenk, *Über das Vorkommen des Goldes in Transvaal im allgemeinen und über die Witwatersrand-Goldfelder im speziellen.* In Transvaal lassen sich vier Arten des Auftretens von Gold unterscheiden, ein zweifaches, je im festen u. lockeren Gesteine, nämlich in 1. den Reef-Diggings, wo Gold in Quarzgängen, begleitet von Eisenkies und dessen Zersetzungsprodd., seltener von Kupfererzen in Nebengesteinen aufsetzt, die aus steilaufgerichteten u. oft hoch metamorphosierten silurischen Schiefern, mit eingelagerten Diabasen, Dioriten, Serpentinen bestehen. Dieser Komplex wird vom Vf. als Swasischichten zusammengefafst. Die horizontal darüberlagernden devoncarbonischen Schichten der Capformation, vorwiegend aus Sandsteinen, Lagern von Diabas u. untergeordneten Dolomitbänken zusammengesetzt, beherbergen gleichfalls goldführende Quarzgänge. — 2. Den Konglomerat-Diggings, welchen die näher zu besprechenden Witwatersrand-Goldfelder angehören. — 3. Den Laterit-Diggings. Das in den lateritisierten Diabasen konzentrierte Gold wird an den Ostabhängen der Drakensberge u. auf den Lydenburger Goldfeldern durch Ausschlämmen gewonnen. — 4. Den Alluvial-Diggings, welche nur untergeordnet auftreten und den Gebieten der fluviatil umgelagerten Laterite angehören. — *Die Witwatersrand-Goldfelder.* Vom Orangefreistaat über den Vaal nach Norden in der Richtung auf Heidelberg folgen auf die Tafelberge der Karrooformation (zerreibliche Sandsteine mit Diabaslagern) runde Kuppen eines rötlichen und nicht mehr horizontal liegenden, sondern nach Norden einfallenden Sandsteines mit Konglomeratbänken und Grünsteinen, es sind die als Zuikerboschrand zusammengefafsten Höhenzüge. Darauf gelangt man in die Ebene von Heidelberg, welche nördlich von den gleichen, einen nach Süden steil abfallenden Gebirgszug bildenden Komplexen begrenzt wird. Verf. nennt diesen Gebirgszug den Heidelberger Rand, der zugleich einen Bruchrand darstellt, gegen welchen der Zuikerboschrand abgesunken ist. Der Witwatersrand bildet endlich einen dritten nördlichsten Zug, mit südlich fallenden Schichten, also zusammen mit dem Heidelbergerrand eine grofse Mulde. Aus den Lagerungsverhältnissen der Gesteine dieser Mulde einerseits zu den silurischen Swasischichten, andererseits zu den Gesteinen der carbono-permo-triadischen Karrooformation, ergiebt sich, dafs dieselben wohl dem Devon zuzurechnen sind. Bei der Frage nach der Herkunft der goldführenden Konglomerate ist zu berücksichtigen, dafs die Schichtenkomplexe teils auf Granit, teils auf den steil stehenden Schichten der Swasiformation auflagern. Diese sind aber reich an goldführenden Quarzgängen. Ferner ist bemerkenswert, dafs die Swasischichten Südostafrikas unter den Drakensbergen hinweg nach Witwatersrand zu streichen, so dafs zu vermuten ist, dafs dieselben sich auch hier noch in dem tieferen Untergrund vorfinden. Die auffällig enge Verknüpfung der goldführenden Konglomerate mit den Swasischichten spricht aber gegen einen Transport der ersteren von weit her, gegen eine alluviale, resp. fluviatile Bildung, aber für eine marine Entstehung, indem durch die landeinwärts schreitende, die Swasischichten abradierende Brandungswelle des Kapmeeres Gerölllager längs einer etwas über 80 km sich erstreckenden Küstenlinie gebildet wurden, wobei das Material der Goldgänge der Swasischichten eine natürliche Aufbereitung erfuhr. In den goldführenden Konglomeraten findet sich Gold bekanntlich nicht blofs in den Geröllen, sondern auch in dem Cement der Gerölle, und zwar zum Teil in so wenig abgerundeter Form, dafs ein weiter Transport nicht stattgefunden haben und sogar vielleicht an eine Umkrystallisation des Goldes unter Einflufs der lösenden Wirkung des Meerwassers gedacht werden kann. (ZDG. **41**. 573—81. [13/8.*] 89.) SAUER.

Costa Sena, *Über ein Vorkommen von Staurolith in der Umgebung von Ouro Preto.* Zwischen den Orten São Sebastião u. São Caetano de Marianna finden sich Glimmerschiefer mit sehr zahlreichen Staurolithen, 10—35 mm lang, 3—15 mm breit, stark dichroitisch, D. 3,66. Zwillinge sind selten; die rechtwinkelig gekreuzten fehlen gänzlich. (BMfr. **13**. 189—92. 2/9. [12/6.*].) NIES.

L. Michel, *Über einige Mineralien von les Malines bei Saint Laurent le Minier, Gard.* Die betr. Mineralien kommen auf einer Zink- und Bleierzlagerstätte in dolomitischen Kalken im Tiefsten des unteren Ooliths vor. Graulich schwarze *Blende* in blätterigen Massen, enthält gegen 19% FeS. Hohlräume derselben enthalten: *Manganspat* in spitzen Rhomboedern (02$\bar{2}$1) mit gebogenen u. rauhen Flächen u. mit einem Gehalte von 14% $FeCO_3$; *Schwefel* in sehr gut ausgebildeten, flächenreichen Krystallen, u. *Weifsbleierz*, meist farblos, mitunter durch eine Spur von Bleiglanz dunkelbraun gefärbt. Ferner kommt *Zinkspat*, teils in Rhomboedern, teils in Skalenoedern vor. Letztere bestehen, ähnlich wie bekannte Quarzkrystalle, aus einzelnen, ineinander geschachtelten Skalenoedern, mit einer Zwischenlage pulveriger Zinkblüte. Auch derber *Zinkspat*, Blende umhüllend und erdiger, mit Eisenoxyden imprägniert, kommt vor. Weiter wurde noch *Bleivitriol*, in Krystallen mit rauhen Flächen, teilweise zu Weifsbleierz umgewandelt, und *Gips* in scharf begrenzten, farblosen Krystallen gefunden. (BMfr. **13**. 212—14. 2/9. [12/6.*] Paris.) NIES.

G. Wyrouboff, *Neue Untersuchungen an Krystallen mit Zirkularpolarisation. Mit einer Tafel.* Die Unterss. erstrecken sich auf die Sulfate $KLiSO_4$, $RbLiSO_4$ u. $(NH_4)LiSO_4$, auf Natriumchlorat, Natriumbromat u. auf Quarz u. werden im Sinne der MALLARD'schen Hypothese ausgedeutet. Das meiste Detail ist in dem die drei Sulfate betr. Kapitel enthalten. Dieselben werden sämtlich als zirkularpolarisierend erkannt, das Kaliumsalz optisch einaxig (negativ), das Rubidiumsalz beinahe einaxig u. ebenfalls negativ, das Ammoniumsalz zweiaxig u. positiv. Für das letztgenannte Salz wird neben zwei rhombischen Modifikationen mit $a:b:c = \sqrt{1/_3} : 1 : 1{,}9223$ und (annähernd) $\sqrt{1/_3} : 1 : \sqrt{1/_3}$ noch eine dritte, monokline konstatiert, welche bei schneller Abkühlung aus Krystallen der ersten Modifikation vorübergehend entsteht. Hinsichtlich der Mischungen des negativen Kaliumsalzes mit dem positiven Ammoniumsalze gelang ein vollkommener Ausgleich zwar nicht, doch wurde gefunden, dafs Krystalle mit 82% $KLiSO_4$ noch negativ waren, während solche mit 79% schon positiv reagierten. — Für das Natriumchlorat hatte MALLARD neben der stabilen kubischen Form eine hinfällige rhomboedrische angenommen; der Vf. weist nach, dafs letztere vielmehr monoklin ist, u. ihre Existenz an die Beimischung einer kleinen Menge (es genügt 1%) von Kaliumchlorat geknüpft ist. — Das Natriumbromat verhält sich ähnlich: an sich isotrop, wird es durch Beimischung einer kleinen Menge des Kaliumsalzes doppelbrechend. (BMfr. **13**. 215—33. 2/9. [12/6.*] Paris.) NIES.

F. A. Genth, *Beiträge zur Mineralogie. Nr. 49* (vgl. **90**. II. 462). *Mit krystallographischen Notizen von S. L. Penfield. Mit 2 Holzschn.* 1. *Amarantit*, FRENZEL (Tsch. [2] **9**. 398; C. **88**. 492) entstammt, wie die folgenden Nummern, der Mina de la Compania in der Sierra Gorda, Provinz von Tocapilla, Chile, u. bildet bis 10 mm lange u. 1 mm dicke trikline Krystalle, durch das Vorherrschen zweier Pinakoide von prismatischem Typus. Eine Mehrzahl von sehr gut entwickelten Endflächen erlaubte genaue Messungen, welche die Elemente $a:b:c = 0{,}76915 : 1 : 0{,}57383$; $bc = 95°\,38'\,16''$; $ac = 90°\,23'\,42''$; $ab = 97°\,13'\,4''$ ergeben. Die Analyse des mit Quarz u., wie es scheint, mit etwas Eisenoxydhydrat verunreinigten Materials lieferte die Werte Nr. 1, der Formel $Fe_2S_2O_9 + 7H_2O$ entsprechend (Nr. 2). Vom W. wurden 3 Mol. bei 110° abgeschieden.

2. *Sideronatrit*, RAIMONDI. Das Mineral bildet 70—80 mm dicke Lagen, aus blafs orangefarbenen, bis strohgelben Fasern bestehend, welche nach der optischen Unters. rhombisch zu sein scheinen, während RAIMONDI ein monoklines System annimmt. Die Analysen Nr. 3 u. 4 ergeben im Mittel die Werte unter Nr. 5, welche sich auf die Formel $2Na_2SO_4.Fe_2S_2O_9 + 7H_2O$ (Nr. 6), zurückführen lassen. Bei 110° werden etwa 4 Mol. W. abgeschieden.

3. *Ferronatrit*, J. B. MACKINTOSH (C. **90**. I. 336). Die weifsen bis graulich-

weifsen Massen sind nach ihrer Spaltung u. ihren optischen Eigenschaften hexagonal. Die Analysen (Nr. 7—9) führen zur Formel $3Na_2SO_4.Fe_2S_3O_{12} + 6H_2O$ (Nr. 10). MACKINTOSH giebt an, dafs vom W. $5^1/_2$ Mol. bei 110° abgeschieden werden.

	H_2O	SO_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Summe	D.
1. (gef.)	28,29	35,46	37,46	Spur	0,59	0,11	101,91	2,286
2. (ber.)	28,26	35,87	35,87	—	—	—	100	—
3. (gef.)	17,05[1]	44,02	22,54	n. best.	16,39	—	100	2,355
4. (gef.)	16,67[1]	44,41	21,66	n. best.	16,94	—	100	2,355
5. (Mittel)	17,07	44,22	21,77	—	16,39	—	99,45	—
6. (ber.)	17,26	43,84	21,92	—	16,98	—	100	—
7. (gef.)	62,96		17,32	0,22	19,63	0,16	100,29	2,547 bis
8. (gef.)	11,62	51,27	17,30	n. best.	20,15		—	2,578
9. (Mittel)	11,89	51,30	17,30	n. best.	19,95		100,44	—
10. (ber.)	11,56	51,39	17,13	—	19,92		100	—

[1] Aus der Diff. best.

4. *Utahit* (?). Kleine, vielleicht hexagonale, bräunlich weifs gefärbte Tafeln von der Mimbres-Grube bei Georgetown, Neumexico, scheinen nach einer wegen der geringen Menge des Materials nur unvollständig ausführbaren Analyse mit Quarz und Vanadaten gemengter Utahit zu sein.

5. *Pikropharmakolith von Joplin, Missouri.* Inkrustationen in der Dicke von 2—15 mm auf einem grobkörnigen Dolomit bestehen aus 2—3 mm grofsen Kügelchen dünner Fasern (Analysen Nr. 1—3 mit den Werten der Formel $(H_2CaMg)_2As_2O_8 + 6H_2O$ unter Nr. 4). Analyse Nr. 5 (Mittel aus mehreren Einzelunterss.) bezieht sich auf Gemenge dieser Kügelchen mit Krystallnadeln, welche teils in Hohlräumen der Kügelchen, teils als Bedeckungen derselben vorkommen, Nr. 6—8 auf Material, das ein Monat lang über H_2SO_4 aufbewahrt worden war; D. des reinsten Materiales 2,583.

	Unl.	H_2O	Glühv.	CaO	MgO	MnO_2	As_2O_5	Summe
1. (gef.)	0,17	11,60[1]	11,44	22,40	6,60	0,21	47,48	99,90
2. (gef.)	0,16	—	23,17	22,44	6,68	0,31	47,73	100,49
3. (Mittel)	—	—	23,11	22,42	6,64	—	47,60	99,77
4. (ber.)	—	0,93[2]	22,34	22,59	6,54	—	47,60	100
5. (gef.)	—	—	24,58	19,64	8,41	—	47,74	100,37
6. (gef.)	—	—	20,50	17,31	11,61	0,29	50,60	100,28
7. (gef.)	—	—	20,19	16,87	11,48	0,34	50,51	99,39
8. (Mittel)	—	—	20,35	17,09	11,54	—	50,56	99,54.

[1] Bei 100°. — [2] Das in der Formel als basisch angenommene W.

6. *Pitticit.* Im Gegensatze zu den deutschen Varietäten ist das Mineral frei von Schwefelsäure, denn der bei der Unters. gefundene geringe Gehalt wird durch CuO gedeckt. Zieht man dies Kupfersulfat, den Quarz u. das unlösliche, als Brauneisen beigemengte Eisenhydroxyd ab, so resultieren aus der Analyse Nr. 1 die Zahlen unter Nr. 2, welche mit den Werten der Formel $4(Fe_2As_2O_8).Fe_2(OH)_6 + 20H_2O$ verglichen werden, einmal (Nr. 3) unter Annahme von 9% Verunreinigungen, sodann (Nr. 4) auf reines Material berechnet. Das Mineral bildet kleine, selten mehr als 1 mm grofse Kügelchen u. kommt auf der Clarissa-Grube, Tintic District, Utah vor.

	As_2O_5	SO_3	Fe_2O_3[1]	Fe_2O_3[2]	SiO_2	CuO	H_2O	Summe
1. (gef.)	39,65	1,14	33,89	4,08	1,92	1,17	18,24	100,09
2. (korr.)	39,65	—	33,89	—	—	—	17,64	—
3. (ber.)	38,80	—	33,74	9,00		—	17,46	100
4. (ber.)	43,11	—	37,49	—		—	19,40	100.

[1] Löslich. — [2] Unlöslich.

7. *Sogenannter Gibbsit von Chester County, Pennsylvanien.* Das bislang allgemein als Gibbsit kursierende Mineral ist nach des Vfs. Unterss. vielmehr ein wasserhaltiges Aluminiumphosphat. Trotz zahlreichen Bestimmungen liefs sich aber keine Formel aufstellen, da die gefundenen Werte innerhalb weiter Grenzen schwanken: Al_2O_3 34,60—42,64%, P_2O_5 27,77—35,88%, H_2O 26,82—30,37%.

8. *Atakamit.* Mit den unter Nr. 1—3 besprochenen Sulfaten fand sich in der Sierra Gorda, Chile, Atakamit vor, teils in vorzüglich entwickelten Krystallen, teils in Gruppen von 10 zu 15 mm grofsen Blättern. Die Analyse ergab, der Formel $CuCl_2.3Cu(OH)_2$ nahe entsprechend:

	Cl	$CuCl_2$	CuO	H_2O	Summe	O[1]	Rest
	16,18	—	73,93	13,58	103,69	3,64	100,05
oder:	—	30,58	55,91	13,58	100,07	—	—

[1] Dem Cl äquivalente Menge.

(Sil. [3] **40**. 199—207. 1/9. [11/5.] Philadelphia.) NIES.

S. L. Penfield, *Kupferkieskrystalle von den French-Creek-Eisengruben, St. Peter, Chester County, Pennsylvanien.* Die bis über 1 cm grofsen, ringsum entwickelten Krystalle sind Kalkspat, Byssolith oder Thuringit eingebettet u. bilden, wie die Abbildungen zeigen, sehr merkwürdige Kombinationen, deren Formen sich übrigens wegen starker Streifung meist nur annähernd messen lassen. Das Sphenoid 332 u. mehrere Skalenoeder herrschen meist vor; unter mannigfaltigen Zwillingsbildungen (Zwillingsebene das Sphenoid) sind solche von rhomboedrischem Typus auffallend. Bisweilen sind die Krystalle mit einer Haut von Eisenkies überzogen, welche übrigens keine gesetzmäfsige Stellung gegenüber den eingehüllten Kupferkiesindividuen erkennen lassen. Bemerkenswert ist, dafs die früher (Sil. [3.] **37**. 209) beschriebenen, ebenfalls ungewöhnlich entwickelten Eisenkieskrystalle der gleichen Lagerstätte entstammen. (Sil. [3.] **40**. 207—11. 1/9. [April.] New-Haven. Min. Lab. d. Sheffield-Scientific-School.) NIES.

L. V. Pirsson, *Über Mordenit.* Mit einem Holzschnitte. How hat 1864 einen Zeolith von Morden, Neuschottland, beschrieben, dem er die Formel $RO.R_2O_3.9SiO_2.6H_2O$ gab. Man war um so mehr berechtigt, an der Güte der Spezies zu zweifeln u. an ein Gemenge von Silikat u. Quarz zu glauben, als How keine Krystalle auffand. PIRSSON bestätigt aber die Richtigkeit der How'schen Unterss. Er beschreibt einen monoklinen Zeolith (001. 010. 450. 201. $20\bar{1}$) mit $a:b:c = 0{,}40101:1:0{,}42623$; $ac = 88°34\frac{1}{2}'$, morphologisch demnach mit Heulandit verwandt, dessen Analysenwerte (A) unter Zurechnung von Fe_2O_3 zu Al_2O_3 u. MgO zu CaO (B) zur Formel $RO.Al_2O_3.9SiO_2.6H_2O$ (C) führen, wenn RO zu je einem Drittel K_2O, Na_2O u. CaO angenommen wird (C), von How's Formel nur dadurch verschieden, dafs in der letzteren statt K_2O ein zweites Drittel CaO vorhanden ist. Der neue Fundort dieses Mordenits ist einige Kilometer vom Hoodoo Mountain, Yellowstone Park, Wyoming, entfernt, wo das Mineral die Wandungen eines stark zersetzten Basalts bekleidet.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1. (gef.)	66,40	11,17	0,57	1,94	0,17	3,58	2,27	13,31	99,41
2. (korr.)	66,40	11,74	—	2,11	—	3,58	2,27	13,31	99,41
3. (ber.)	65,72	12,53	—	2,27	—	3,82	2,52	13,14	100.

D. (mit der THOULET'schen Fl. bestimmt) zwischen 2,119 u. 2,179.

Auch den von CROSS u. EAKINS unter dem Namen *Ptilolith* von Jefferson County, Colorado, beschriebenen Zeolith, dem sie die Formel $RO.Al_2O_3.10SiO_2.5H_2O$ gaben, ist PIRSSON geneigt, dem Mordenit beizuzählen. (Sil. [3.] **40**. 232—37. 1/9. [14/4.] New-Haven. Min. Lab. d. Sheffield-Scientific-School.) NIES.

E. H. Barbour u. J. Torrey jun., *Notizen über die mikroskopische Struktur*

der Oolithe mit Analysen derselben. Mit sechs Holzschnitten. Die Unters. der teils aus Iowa, teils aus Pennsylvanien stammenden Oolithe ergab in chemischer Beziehung zwei Extreme: *Kalkige* (Analyse 1) u. *kieselige Oolithe* (Analyse 5). Die Kügelchen der ersteren enthalten 97,44% $CaCO_3$ u. 2,54% SiO_2 neben einer Spur von Fe_2O_3, die der letzteren 99,99% SiO_2, aufser einer Spur Fe_2O_3. Als vermittelnde Glieder kommen *kalkigkieselige* (Anal. 2 u. 3) u. *kieseligkalkige* Oolithe (Anal. 4) vor, u. zwar, wie eine Abbildung zeigt, gelegentlich an einem Stücke, dessen zwei, durch eine dunkle Demarkationslinie getrennte Hälften das Material zu den Analysen 3 u. 4 lieferten. Unter dem Mikroskop ergaben Nr. 1 u. 2 trotz verhältnismäfsig ähnlicher chemischer Zus. ein sehr verschiedenes Bild: Bei Nr. 1 sind die Kügelchen deutlich konzentrisch aufgebaut, bei Nr. 2 bestehen sie aus Körnchen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	H_2O	Summe	D.
1.	2,10		3,20	85,99	8,52	—	99,81	2,619
2.	4,56		3,40	84,33	7,50	—	99,79	2,632
3.	3,70		1,42	28,71	8,09	—	100,92	2,654
4.	56,50		1,50	16,84	2,60	12,54	99,88	2,688
5.	95,83		2,93	1,93 [1]	Spur [2]	—	100,69	2,63.

[1] CaO. [2] MgO.

(Sil. [3.] **40**. 246—49. 1/9. [2/4.] Iowa-College. Dep. of. Geol. a. Chem.) Nies.

Schulze, *Über Tamarugit, eine neue Mineralspezies.* Unter den Sulfaten von der Pampa de Aroma im nördlichen Teile von Tarapaca fand der Vf. diese neue Spezies von radial faseriger Struktur u. der D. 2,03, welche sich vom Natriumalaun durch geringeren Gehalt an W. unterscheidet u. auf die Formel $NaSO_4.Al(SO_4)_2.12H_2O$ bezogen wird. (Sil. [3.] **40**. 258. 1/9. Aus Verh. deutsch. Ver. Santiago.) Nies.

F. Reverdin u. **Ch. de la Harpe**, *Zur Analyse der Dachschiefer.* Man findet allgemein die Ansicht verbreitet, dafs die praktische Wertschätzung der Dachschiefer von ihrem Gehalte an Carbonaten u. Pyrit in erster Linie abhängig sei, u. der Zerfall der Dachschiefer demgemäfs zuerst durch chemische Einw. der Atmosphärilien auf diese Gemengteile herbeigeführt werde. Diese Einflüsse sind aber auf jeden Fall bedeutend überschätzt worden; um dies zu erhärten, werden verschiedene Beispiele angeführt. So besitzen die Dachschiefer von Servoz eine überaus verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien u. sind doch sämtlich kalkfrei, während jene von Morzin mit bis 49% Carbonat sich durchweg sehr dauerhaft erweisen. In gleicher Weise scheint der Gehalt an Pyrit nicht als Mafsstab für die Dauerhaftigkeit angesehen werden zu müssen, denn die Oxydation des Pyrits ist bei der dichten Beschaffenheit des Dachschiefers nur eine sehr geringe; so ergab ein frischer Dachschiefer von Sembraucher 0,7% Pyrit; ein solcher, der aber bereits zehn Jahre auf dem Dache gelegen hatte, noch 0,6%. Ein Stück Dachschiefer von Mex aus dem Oberflächenschutte des Fundortes 0,34, ein frisches Stück aus dem Bruche 0,36% Pyrit. Sicher sind es vornehmlich physikalische Vorgänge, die den Zerfall der Dachschiefer einleiten, die Masse lockern u. dann natürlich auch eine lebhafte Entwickelung der chemischen Vorgänge ermöglichen. Bereits Jannettaz hat gezeigt, dafs sich die Wärme in den Dachschiefern wie in den Krystallen ungleichmäfsig fortpflanzt, u. zwar in der Richtung der Schieferung schneller als senkrecht dazu. Vff. haben an einer Reihe Querschnitten die Wärmekurven experimentell (durch Schmelzung von Wachsüberzug mit Hilfe heifser Nadelspitze) festgestellt u. dabei allerdings gefunden, dafs die Axen der Wärmeellipse in den verschiedenen Proben schwanken zwischen 1,4 : 1 bis 2 : 1. Je ungleichmäfsiger aber Erwärmung u. Abkühlung, um so leichter wird eine mechanische Lockerung sich einstellen.

Weiter haben die Vff. die Porosität des Materiales in betracht gezogen, u. um zahlenmäfsigen Ausdruck dafür zu finden, in Probestücke im evakuierten Raume

Diphenylamin eindringen lassen u. an der Gewichtszunahme der äufserlich schnell mit Ä. gereinigten Stücke eine wechselnde Porosität erkannt. Ferner wurden auch, um gerade den Einfluſs der ungleichmäfsigen Erwärmung u. Abkühlung auf die Lockerung des Gefüges festzustellen, Probestücke bis auf 300° erwärmt, dann möglichst schnell abgekühlt u. vor- wie nachher der Imprägnation mit Diphenylamin unterworfen. Da zeigte sich denn bei verschiedenen Proben der Einfluſs der Temperaturschwankungen sehr verschieden entsprechend ihrer Haltbarkeit. Drei verschiedene Ursachen bewirken die Veränderungen der Dachschiefer, die erste wichtigste ist physikalischer Natur, dann folgen erst zwei chemischer Natur, das sind die Einwirkungen der der Holzunterlage entweichenden Gase, u. zuletzt erst kommen die rein atmosphärischen Einflüsse. (AGen. **23**. 477—88. [13/6.].) SAUER.

H. Rosenbusch, *Über die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine.* Wenn man die groſsen Verschiedenheiten in dem stofflichen Bestande der Eruptivgesteine nicht einfach als etwas Gegebenes hinnehmen will, so wird man zu folgenden Fragen gedrängt: 1. Lassen sich Unterschiede im stofflichen Bestande der Eruptivgesteine der verschiedenen geologischen Altersperioden erkennen? 2. Zeigen sich bei der vergleichenden Betrachtung der stofflich verschiedenen Eruptivmassen gewisse Gesetzmäfsigkeiten? 3. Wie läfst sich die stoffliche Verschiedenheit der Eruptivmassen an ein u. demselben Eruptivzentrum erklären? Die Thatsache, daſs die meisten der granitisch körnigen Massengesteine ein hohes Alter besitzen, gestattet noch nicht den Schluſs, daſs diese Struktur eine Folge des hohen Alters sei, vielmehr führt eingehendes Studium derselben, sowie der Lagerungsverhältnisse u. Kontakterscheinungen dazu, daſs wir diese Struktur als eine Folge der in groſser Tiefe stattgehabten Erstarrung ansehen müssen. Daſs zwischen der aktuellen Beschaffenheit der Gesteine u. deren geologischen Alter gewisse Beziehungen bestehen können, trifft nur insofern zu, als bei hohem Alter der Gesteine die nachträglichen teils chemischen, teils mechanischen Deformationen intensiver sich ausgeprägt finden, als bei relativ jüngeren Gesteinen, wo die letzteren energischen Einwirkungen der genannten Art angesetzt waren, werden sie den ältesten ihrer Zus. nach entsprechenden Gesteinen um so ähnlicher. Die Zeit, da man den chloritischen Gemengteil der Diabase zu deren wesentlichen Bestande rechnete, ist vorüber. Der Nachweis einerseits junger Granite, tertiärer Porphyrite, Diabase u. Gabbros u. andererseits paläozoischer Eruptivgesteine, die sich in nichts von Feldspatbasalten unterscheiden, muſs mehr u. mehr das Zutrauen zu einer inneren Berechtigung der Trennung der Eruptivgesteine nach ihrem geologischen Alter erschüttern. Überdies lehrt ja auch schon der vergleichende Überblick, daſs die Eruptivgesteine paläozoischen, mesozoischen, tertiären u. noch jüngeren Alters, von einigen noch nicht bekannt gewordenen Lücken abgesehen, einander vollkommen entsprechende Parallelreihen bilden. Beim Aufsuchen von Gesetzmäfsigkeiten in der chemischen Mannigfaltigkeit der Eruptivgesteine ist man daher vollauf berechtigt, das geologische Alter unberücksichtigt zu lassen. Von den Verss., die Mannigfaltigkeit der Zus. aufeinander folgender Eruptionen zu erklären kommen in betracht jene von BUNSEN, DUROCHER u. ROTH. BUNSEN nahm das Vorhandensein zweier räumlich voneinander getrennter Magmen, eines normal trachytischen u. normal pyroxenischen an, welche sich gelegentlich mischten u. so die Zwischenglieder zwischen den beiden Endgliedern erzeugten. ROTH hat auf grund von Gesteinsanalysen das Unhaltbare dieser Ansicht dargethan. DUROCHER's Theorie gipfelt in der Einführung des Begriffes der Liquation, worunter der spontane, durch gewisse Verfestigungsbedingungen gegebene Zerfall eines bis dahin homogenen Schmelzflusses in mehrere, nunmehr chemisch verschiedene Schmelzflufsteile. J. ROTH führte den Begriff Spaltung ein u. verstand darunter Ausscheidung von accessorische Bestandmassen bildenden Mineralaggregaten von anderer Zus., als jener des Gesamtmagmas. Aus diesem Begriffe resultierte der weitere Satz ROTH's, daſs feurig flüssige Magmen von

gleicher oder nahezu gleicher Zus. die Fähigkeit hätten, in verschiedene Mineralien zu zerfallen. Vf. adoptiert nun den Terminus Spaltung, versteht aber darunter den spontanen Zerfall eines chemisch gleichartigen Gesamtmagmas in zwei oder mehrere chemisch differente Teilmagmen. Dafs sich die Verschiedenartigkeit der Eruptivgesteine ungezwungener durch Abspaltung von einem einheitlichen Magma erklären lasse, als durch nachträgliche Mischung verschiedener ursprünglich voneinander abweichender Magmen, wird auf folgende Weise darzuthun versucht. Als Unterlage der Diskussion dienen 63 Analysen von Gesteinen verschiedenster Zus., Alters und Struktur. Bei der Auswahl der Analysen waren mafsgebend: möglichst genaue petrographische Kenntnis, auch nach ihrer geologischen Stellung u. möglichst guter Erhaltungszustand des untersuchten Materiales. Vertreten sind Tiefengesteine, palä- u. neovulkanische Ergufsgesteine, die so angeordnet sind, dafs in einer Gruppe die vorwiegend u. ausschliefslich einen Alkalifeldspat führenden, in einer zweiten Gruppe die vorwiegend oder ausschliefslich einen Kalknatronfeldspat führenden Typen nebst ihren feldspatfreien Abarten nach abnehmendem Kieselsäuregehalte geordnet wurden. Bei den neovulkanischen Gesteinen ist eine dritte Gruppe gebildet, in welcher die basaltischen Leucit-, Nephelin- u. Melithgesteine vereinigt wurden. Die Analysen wurden auf 100 u. wasserfreie Substanz umgerechnet. Es lassen sich dann schon folgende Gesetzmäfsigkeiten erkennen: die SiO_2 durchläuft alle Werte von 78—42%, so lange der Alkaligehalt an u. für sich hoch u. dabei gröfser oder gleich ist dem Gehalte an CaO. Innerhalb dieser Grenzen sinkt der SiO_2-Gehalt ziemlich regelmäfsig mit zunehmendem Kalkgehalte. Sobald die MgO den CaO überwiegt, geht die SiO_2 nicht über 50% u. sinkt rasch mit abnehmendem CaO- u. Alkaligehalte. In den alkalireichen Gesteinen steht die Thonerde im umgekehrten Verhältnisse zur SiO_2, in den kalkreichen Gesteinen dagegen im geraden Verhältnisse. Sobald aber MgO den CaO überwiegt, sinkt die Al_2O_3 beschleunigt bis auf Null. Der Eisengehalt steigt mit sinkender SiO_2 u. wächst mit CaO u. MgO. CaO u. Alkalien stehen im umgekehrten Verhältnisse in den Magmen mit mehr als 45% SiO_2. Weit schärfer als in der prozentischen Zus. treten diese Gesetzmäfsigkeiten in den Beziehungen der *Metallatome der Magmen* zueinander hervor. Es wurden daher zunächst aus den Analysen die Molekularproportionen berechnet u. auf 100 bezogen, aus dieser Reihe die Metallatome, ebenfalls auf 100 bezogen. Die Gesamtzahl der in der Gewichtseinheit eines Gesteines enthaltenen Metall- u. Sauerstoffatome findet sich als AZ (Atomzahl), die Gesamtzahl der Metallatome als MAZ (Metallatomzahl) bezeichnet. Beide Zahlen sind für das betreffende Gestein charakteristisch. Auf der Tabelle nun, auf welcher wir sämtliche Analysen durch das Verhältnis der Metallatome ausgedrückt finden, fällt sofort eine Gruppe auf, umfassend die Elaeolithsyenite, Phonolithe u. Leucitophyre, in welchen Mg, Ca, Fe bis zum Verschwinden zurücktreten u. zwischen Alkalimetall, Al u. Si auffällig das Verhältnis 1 : 1 : 2 besteht. Im Magma dieser Gesteine herrscht also unbedingt ein Kern $(NaK)AlSi_2$, welcher bei Krystallisation seiner Oxyde die Verbb. $(NaK)AlSiO_4$ (Nephelin), $(NaK)AlSi_2O_6$ (Leucit) und $(NaK)AlSi_3O_8$ (Orthoklas) liefert. Dieses Magma φ ist jedenfalls nicht weiter spaltungsfähig, da es als Tiefen-, Ergufs- u. Ganggestein bekannt ist. An dieses Magma schliefsen sich die durch niedrigen Kalkgehalt charakterisierten Granite, Syenite, Quarzporphyre, Keratophyre, Liparite u. Trachyte an. In diesen ist im allgemeinen Na + K : Al meist nicht 1 : 1, u. es findet mit dem Sinken von Si ein Steigen von Al statt. Ein Vergleich mit dem Magma φ lehrt, dafs man die granitischen Magmen als φ-Magmen mit angereicherter SiO_2 ansehen kann, in denen bei abnehmendem Si ein Teil der Alkalimetalle durch Ca vertreten ist, welches die doppelte Menge Al bindet. Es ist anzunehmen, dafs ein spaltungsfähiges Magma um so weiter gegliedert sein wird, je weiter seine geologische Gestaltung fortschreitet, daher wir im allgemeinen in Ergufsgesteinen reinere Magmen finden werden, als in den Tiefenge-

steinen. An die granitischen Magmen (γ) schliefsen sich die granito-dioritischen Magmen (δ) an. Diesen ist neben dem Kern (NaK)AlSi$_2$ ein Kern CaAl$_2$Si$_4$ gemeinsam, u. es nimmt die Fähigkeit des Magmas δ, freie Si zu lösen, in dem Mafse ab, als der letztere Kern zunimmt, sie sind dagegen befähigt, gröfsere Mengen der Mg-Si- oder Fe-Si-Verb. zu lösen. Die Gabbro-Magmen (ψ) Ca>Na + K vermögen Si nicht mehr oder doch nur im geringen Grade zu lösen. An diese schliefsen sich die Peridotitmagmen (π) u. die Tephritmagmen (δ) an. Die an anregenden Ideen reiche Arbeit schliefst mit folgendem bemerkenswertem Hinweise: Die Schwankungen in den Atomzahlen (AZ 502—433) u. den Metallatomzahlen (MAZ 204—175) sind wider Erwarten in der ganzen betrachteten Gesteinsreihe gering, zumal diejenigen der MAZ, welche nach Abzug weniger extremer Fälle nahezu konstant sind. Wäre diese Konstanz im Werte von MAZ wirklich vorhanden, so wäre sie der Ausdruck für die auffallende Thatsache, dafs die Gewichtseinheit aller Eruptivgesteine die gleiche Anzahl von Metallatomen enthielt. (Tsch. II. 144—78.) SAUER.

E. Liebetrau, *Beiträge zur Kenntnis des unteren Muschelkalkes bei Jena.* Vorliegende Arbeit stellt eine systematische, mikroskopisch-physiographische Unters. eines bestimmten Flötzgesteinskomplexes dar, wie man sie auch für andere Schichten und Gebiete durchführen sollte. Zunächst werden die einzelnen mineralischen Bestandteile des unteren Muschelkalkes besprochen, als da sind: 1. *Calcit,* bildet Körner von unregelmäfsiger Begrenzung, Krystalle häufiger in den an organischen Überresten reichen Schichten. Zwillingslamellierung tritt nur bei den gröfseren spatigen Individuen hervor, doch fehlt sie merkwürdigerweise an diesen auch immer da, wo dieselben irgendwie gefärbt sind. Interpositionen sind häufig, z. B. Flüssigkeitseinschlüsse, Pyrit, Ferritstaub, Magnetit. 2. *Cölestin* bildet die bekannten faserigen Lagen in den unteren ebenen Kalkschiefern, scheint jedoch, wenn auch in anderer Form, in anderen Horizonten sehr verbreitet zu sein, nämlich als Ausfüllung von Muschelschalen, also vorwiegend in den Fossil führenden Horizonten. Darum ist der Cölestin auch dem Wellenkalk ziemlich fremd. Er dient wesentlich als Ausfüllungsmaterial der Gasteropoden u. Lamellibranchiaten, dagegen nicht der Brachiopoden; das scheint mit der Struktur u. Zus. der Schalen zusammen zu hängen, welche sich bei ersteren ursprünglich aus faserigem Aragonit aufbauten. 3. *Pyrit* findet sich in einzelnen Kryställchen oder als eine die bläulichgraue Färbung mancher fossilreicher Schichten bedingende Imprägnation; überhaupt ist der Pyrit wesentlich an die fossilienführenden Schichten geknüpft. 4. Thonige Substanz ist viel verbreitet, häufig lagenweise angereichert. 5. *Quarz* ist recht häufig, stets in klastischer Form, sei es in gröfseren abgerollten Körnern oder in eckig splitterigen Fragmenten. 6. *Glimmer* nimmt einen hervorragenden Anteil an der Zus., u. zwar in Lamellen von brauner, grüner u. weifser Farbe. In den gefärbten Glimmern sind die sekundären Rutilausscheidungen ziemlich häufig. 7. *Zirkon* ist gleichfalls sehr verbreitet, teils in noch ziemlich scharfeckigen Kryställchen, teils in stark abgerollten Körnchen; zonare Struktur überaus häufig. 8. *Rutil* ebenfalls häufig; seltener 9. *Anatas* u. 10. *Brookit.* 11. *Turmalin* verschiedenfarbig, in Säulenfragmenten häufig; endlich werden noch erwähnt Körnchen von blafsrotem *Granat* u. *Eisenglanz.* Im allgemeinen treten die angeführten klastischen Mineralbestandteile in den oberen fossilführenden Horizonten des unteren Muschelkalkes mehr zurück. Was die strukturellen Verhältnisse anbetrifft, so sind diese im allgemeinen eintönig, die Kalksteine sind teils ungleichkörnig, aber häufiger gleichkörnig. Merkwürdig ist die Erscheinung der Paramorphose von Individuen nach Aggregaten, indem mit allen möglichen Übergängen Körnergruppen zu einzelnen gröfseren Individuen umkrystallisieren. Oolithe sind nicht häufig und meist auf die untersten ebenen, Schichtung verratenden Kalkschiefer beschränkt. Sie weisen in ihrem Inneren oft eine Foraminiferenschale auf.

Hieran schliefst sich eine nähere Beschreibung des dichten fossilfreien, mikroskopisch gleichförmig körnigen Wellenkalkes, der Muschelbreccien u. der auch bei Jena nachgewiesenen eigentümlichen konglomeratischen Kalksteine. Die Gesamtheit der Erscheinungen weist mit Sicherheit darauf hin, dafs die flach scheibenförmigen u. meist anders gefärbten Kalkpartien in der That echte Gerölle sind. (ZDG. **41**. 717—60.) SAUER.

A. Remelé, *Über einige märkische Diluvialgeschiebe.* Von A. KAUFMANN wurden zwei Braunkohlenquarzite (die sogen. Knollensteine des Unteroligocäns) analysiert: 1. ein Geschiebe von weifsem Braunkohlenquarzit von Brahlitz; 2. von Finkenwalde, a. weifses, b. graues Stück.

	SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CaO	MgO	Glühverlust
1.	96,45	1,50	0,80	—	0,47
2a.	96,98	1,65	0,55	Spur	0,45
2b.	98,05	0,95	0,45	Spur	0,35

(ZDG. **41**. 793—95. [4/12*.] 89.) SAUER.

G. Papasogli, *Mineralwässer von Riguardio.* Die Unters. der Quelle gab folgende Resultate pro kg des Wassers in Grammen:

Cl	SO_3	CO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	FeO	Al_2O_3
0,6748	0,8785	1,0391	0,420	0,144	2,0469	0,0579	0,0231	0,0008.

Dazu noch 2,613 g freie u. halb gebundene Kohlensäure. Diese Daten verteilt Vf. in folgender Weise:

Freie u. halb gebundene CO_2	2,6130	Kohlensaures Natron	1,2981
Chlornatrium	1,1120	„ Kali	0,0904
Schwefelsaures Natron	1,5600	„ Eisenoxydul	0,0372
Kohlensaurer Kalk	0,7500	Thonerde	0,0008
Kohlensaure Magnesia	0,3024		

(Or. **13**. 181—89. Juni.) SACHSSE.

Berthelot u. Friedel, *Über das Meteoreisen von Magura, Komitat Arva (Ungarn).* Auf Ersuchen von DAUBREE (**90**. I. 870) hat BERTHELOT ein Stück des Meteoreisens von Magura, 280 g, u. ein Stück Graphit, 1,1 g, aus demselben Meteoriten nach der von ihm (An. [4.] **19**. 1870. 404) angegebenen Methode behandelt, nach welcher alle Substanzen, einschliefslich der verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffes, aufserdem *Diamant* entfernt werden. Alle Operationen wurden so ausgeführt, dafs kein Rückstand in einem Gefäfse unbeachtet bleiben konnte, u. niemals wurde filtriert, immer nur dekantiert. Das Eisen wurde durch doppelte Behandlung mit Königswasser entfernt; der Rückstand wurde mit einem Gemische von Kaliumchlorat u. rauchender HNO_3 in der Kälte bei 60° behandelt, das dabei unl. bleibende wurde noch dreimal auf dieselbe Weise oxydiert u. das dabei entstandene Graphitoxyd wurde im Luftbade vorsichtig erwärmt, bis es weit unter Rotglut verbrannte. Der Rückstand wurde wieder mit HNO_3 u. $KClO_3$ erwärmt, in Graphitoxyd verwandelt u. dieses verbrannt, u. diese Operation wurde fünfmal wiederholt, bis einige Milligramme eines weifsen, krystallinischen, den Rubin ritzenden Pulvers zurückblieben. Dieses wurde mit HF u. H_2SO_4 zur Entfernung der SiO_2 erwärmt, der Rückstand wurde mit Kaliumdisulfat geschmolzen, um die Thonerde zu lösen, u. es wurde das nun zurückbleibende Pulver, 1—2 mg, durch Dekantation gereinigt. Ein Teil wurde auf Platin zusammen mit einem kleinen Kapdiamanten erhitzt; der Diamant verbrannte, das Pulver nicht. FRIEDEL untersuchte das Pulver optisch u. fand, dafs es keine einfach brechende Substanz enthielt, sondern nur Körnchen von *Quarz*. Das wurde auch noch durch die Bestimmung von D. u. das Verhalten gegen

HFl, von welchem Quarzkörner nicht völlig gelöst werden, bestätigt. Ebenso verhielt sich der Rückstand von der gleichen Behandlung des Graphits. Es ist also erwiesen, *daſs keine Spur von Diamant bei der angegebenen Behandlung der Meteoriten zurückbleibt.* (Cr. **111**. 296—300.) BODLÄNDER.

E. E. Howell, *Notiz über zwei neue Meteoreisen von Hamilton County, Texas, und Puquios, Chile.* Mit 3 Holzschnitten. 1. Das erstgenannte Eisen wurde 1887 beim Ackern etwa 8 km südlich von Carlton, Hamilton-County, gefunden, maſs nach den beiden gröſsten Dimensionen 44 u. 33 cm u. wog im jetzigen Zustande 81,5 kg, ursprünglich vielleicht 0,5 kg mehr. Troilit ist dem Eisen nicht in sphäroidischen Partien, sondern in Platten beigemengt, deren gröſste 15 cm lang, etwa 6 cm breit u. 0,6 cm dick war u. in eine an Speerkieskrystalle erinnernde Spitze endete. Die WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren u. SMITH's *Laphamit* entstanden beim Anätzen mit verdünnter Säure ganz besonders schön u. leicht. Die chemische Zus. ist aus Nr. 1 erkenntlich.

2. Das zweite Eisen wurde im J. 1884 gefunden u. dürfte, wie aus seiner eigentümlichen Gestalt geschlossen wird, lange Zeit, zur Hälfte im Erdboden eingesenkt, gelegen haben, während die andere Hälfte den Einwirkungen der Atmosphärilien u. des Flugsandes ausgesetzt war. Die WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren u. die Partien eingestreuten Troilits zeigen eigentümliche „Verwerfungen", teils nur mit der Lupe erkennbar, teils mit bis 3 mm „Sprunghöhe". Der Vf. ist geneigt, die diese Störungen bedingenden Zerreiſsungen nicht in die Zeit des Aufschlagens des kalten Eisens auf die Erde zu verlegen, sondern auf eine Kollision des in der Sonnennähe heiſsen Meteoriten mit einem anderen Körper zurückzuführen. Er beruft sich als Beweis auf Experimente, welche er mit Tolucaeisen ausführte: dasselbe erwies sich kalt als unter dem Hammer duktil, stark erhitzt als spröde. Die Analyse Nr. 2 (beide sind von L. G. EAKINS ausgeführt) giebt die Zus. dieses Eisens. Von den der Arbeit beigegebenen Abbildungen beziehen sich zwei auf die Stücke im Ganzen, die dritte stellt eine angeätzte Fläche u. die durch Verwerfungen zerrissenen Figuren des zweiten Eisens dar.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Si	O	Summe	D
1.	86,54	12,77	0,63	0,02	0,16	0,03	—	0,11	100,26	7,95
2.	88,67	9,83	0,71	0,04	0,17	0,09	Sp. (?)	0,04	99,53	7,93.

(Sil. [3.] **40**. 223—26. 1/9. New-Haven.) NIES.

Analytische Chemie.

F. Dickmann, *Zur Wasseruntersuchung.* Bei Wässern, welche durch Abflüsse von Gasanstalten verunreinigt werden, pflegt der Analytiker besonders auf organische Substanzen, CO, Rhodan- u. Cyanverbb. zu prüfen. Vf. machte die interessante Beobachtung, daſs beim Eindampfen von 500 ccm eines derart verunreinigten W. am Ende ein auffallend aromatischer Geruch auftrat, zumal bei Einw. von HCl, welcher an *Diphenylamin* erinnerte. Fügte Vf. zu dem trockenen Abdampfrückstande einige ccm destilliertes W. u. darauf ein gleiches Volum H_2SO_4 (Nitrate waren schon vorhanden), so trat sofort die erwartete Blaufärbung ein, welche sich von einzelnen Punkten in schmalen Streifen nach dem Rande hinzog. Wegen der Schwerlöslichkeit des Diphenylamins können in einem durch Gasabwässer verunreinigten W. nur Spuren auftreten, welche aber wegen der Empfindlichkeit der Rk. sicher nachgewiesen werden können. Vf. läſst die Frage offen, ob Diphenylamin ein regelmäſsiger Bestandteil des Ammoniakwassers ist oder nicht. (ZA. **29**. 398—99.) HEFELMANN.

Edmund L. Neugebauer, *Ein Beitrag zur Härtebestimmung natürlicher Wässer*

mittels Seifenlösung. Die Härtebestimmung natürlicher, MgO-haltiger Wässer nach dem von Faiszt u. Krausz modifizierten Clark'schen Verfahren liefert nach Campbell, Schneider, E. Reichardt, A. Wagner, H. Jackson u. E. Waller hauptsächlich deshalb von der Gewichtsanalyse abweichende Zahlen, weil äquivalente Ca- u. Mg-Salzlsgg. zwar gleiche Mengen Seifenlsg. beanspruchen, Mischungen beider jedoch nicht. Vf. suchte diese Fehlerquelle zu verringern durch Einstellung der Seifenlsg. sowohl, wie auch der Bürettenskala auf eine Mischung von 8 Vol. zwölfgrädiger Gipslsg. u. 2 Vol. zwölfgrädiger Bittersalzlsg., welche ungefähr das Verhältnis beider alkal. Erden in natürlichen Wässern repräsentiert. Durch Verminderung des Volums der Seifenlsg. u. Übertragung der Skala auf die Bürette, *Titanometer* genannt, machte Vf. die Methode noch handlicher. Die auf gewöhnliche Weise aus Bleipflaster u. K_2CO_3 bereitete Seifenlsg. wurde so eingestellt, daſs 12 ccm in 100 ccm der erwähnten zwölfgrädigen Mischung den bleibenden Schaum hervorriefen. Der Vers. wurde als beendet angesehen, sobald in der Schüttelflasche von 200 ccm Inhalt ein dichter, mindestens 5 Minuten lang sich wesentlich unverändert haltender Schaum entstand. Durch Verd. der zwölfgrädigen Ca-Mg-Sulfatmischung mit W. wurden sodann Lsgg. von 1—12° Härte dargestellt u. durch wiederholte Verss. die denselben entsprechenden Mengen Seifenlsg. ermittelt. 100 ccm dest. W. erforderten 0,6 ccm Seifenlsg., 100 ccm W. von 1° Härte 1,7 ccm; von 2° Härte 2,8 ccm, von 3° Härte 3,9 ccm, von 4° Härte 4,9 ccm, von 5° Härte 5,9 ccm, von 6° Härte 6,9 ccm, von 7° Härte 7,8 ccm, von 8° Härte 8,7 ccm, von 9° Härte 9,6 ccm, von 10° Härte 10,4 ccm, von 11° Härte 11,2 ccm u. von 12° Härte 12,0 ccm. Durch Subtraktion der aufeinander folgenden Seifenmengen erhält man die auf dem Titanometer verzeichneten Intervalle oder Härtegrade, deren jeder in zehn gleiche Teile geteilt ist. Je verdünnter bis zu einer gewissen Grenze das Normalvolum ist, u. je mehr in dem zu prüfenden W. das Verhältnis von CaO zu MgO, in Härtegraden ausgedrückt, sich dem Verhältnisse von 80 zu 20 nähert, um so genauer fallen die Angaben der Bürette aus. Zur Einstellung der Seifenlsg. läſst sich allenfalls auch ein auf grund der Gewichtsanalyse mit dest. W. auf 12° verd. Brunnenwasser verwenden. Die Titanometerbürette liefern Alt, Eberhardt u. Jäger in Ilmenau. (ZA. **29**. 399—401. [5.] Warschau.) Hefelmann.

Bohuslav Brauner, *Volumetrische Bestimmung des Tellurs.* In einer vorläufigen Mitteilung, welcher die Einzelheiten der Verss. u. die Beleganalysen demnächst folgen werden, veröffentlicht Vf. vier neue volumetrische Methoden zur Bestimmung des Tellurs, welche sich auf folgende Rkk. gründen:

A. $TeCl_4 + 2SnCl_2 = Te + 2SnCl_4$ oder $H_2TeO_3 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 3H_2O$.

Der Überschuſs von $SnCl_2$ wird durch J bestimmt:

$$SnCl_2 + 2HCl + J_2 = SnCl_4 + 2HJ.$$

B. $K_2TeO_3 + J_2 + H_2O = K_2TeO_4 + 2HJ$;

der Überschuſs von J wird mit arseniger Säure zurücktitriert.

C. $4H_2TeO_3 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2TeO_4 + 4H_2O$.

Man titriert mit Oxalsäure oder mit Ammoniumferrosulfat bis zur Entfärbung der Fl.:

$$Mn_2(SO_4)_3 + H_2C_2O_4 = 2MnSO_4 + H_2SO_4 + 2CO_2 \text{ oder}$$

$$2Mn_2(SO_4)_3 + 2[(NH_4)_2SO_4.FeSO_4] = 2MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4$$

und bestimmt den Überschuſs der Oxalsäure oder des Ammoniumferrosulfats mit Permanganat.

D. $4H_2TeO_3 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 4H_2TeO_4 + 2KCl + 2CrCl_3 + 4H_2O$.

Der Überschuſs an $K_2Cr_2O_7$ wird mit Ammoniumferrosulfat zurücktitriert. Die Titrierung geschieht teils in salzsaurer, teils in schwefelsaurer, teils in neutraler Lsg. (MCh. **11**. 326—27. 16/8. Prag. k. k. böhm. Univ.) Wachter.

L. Blum, *Zur Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden.* (Briefliche Mitt.) Vf. weist darauf hin, daſs die Methode zur Bestimmung des S in anorganischen Sulfiden von JANNASCH (ChZ. **14**. 669), welche schon früher von JANNASCH unter dem Titel: „Über die Aufschlieſsung des Pyrits im O-Strome", veröffentlicht worden war (**89**. II. 701), durchaus nicht neu ist, sondern bereits 1873 von A. SAUER (ZA. **12**. 32) unter der Überschrift: „Eine S-Bestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit", beschrieben worden ist. SAUER hat seine Methode sogar auch zur Analyse von Kiesen etc. empfohlen. (ZA. **29**. 411—12. Esch a. d. Elz.) HEFELMANN.

R. Fresenius, *Über die Trennung des Baryts vom Strontian. III. Trennung durch Chromsäure.* (Forts. v. **90**. I. 1012.) Die Trennung des Baryts vom Strontian durch Chromsäure ist zuerst von SMITH empfohlen worden; aber im ROSE-FINKENER wird schon darauf hingewiesen, daſs auch bei sehr verd. neutralen Lsgg. von BaO und SrO mit dem $BaCrO_4$ stets $SrCrO_4$ niederfalle. KÄMMERER schlug vor, die Carbonate in Essigsäure zu lösen u. mit K_2CrO_4 zu fällen, welches Vf. FRERICHS für quantitative Zwecke ausarbeitete. P. SCHWEITZER, der eingehend die Löslichkeitsverhältnisse des $BaCrO_4$ untersuchte, giebt an, daſs $K_2Cr_2O_7$ das $BaCrO_4$ nicht löst, ebensowenig essigsaures W., wenn soviel K_2CrO_4 zugegen ist, daſs die Fl. nur Kaliumacetat und $K_2Cr_2O_7$ enthält, und erwähnt, daſs $BaCrO_4$ Alkalisalze, die nur durch fortgesetztes Auswaschen zu entfernen sind, mit niederreiſst. SCHWEITZER rät deshalb an, das K_2CrO_4 durch $(NH_4)_2CrO_4$ zu ersetzen. RUSSMANN fällte Barytlsg. nach Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Ammon mit K_2CrO_4, filtrierte nach 20 Stunden ab, wusch mit verd. Essigsäure aus, trocknete bei 110°, wog und brachte $BaCrO_4$ als wasserfreies Salz in Rechnung. Vf. bearbeitete zur Klärung der Ansichten über die Chromsäuremethode dieselbe aufs neue und benutzte als Fällungsmittel nach dem Vorgange SCHWEITZER's $(NH_4)_2CrO_4$.

Bei Revision der Löslichkeitsverhältnisse fand Vf. die Angaben SCHWEITZER's u. MESCHEZERSKI's bestätigt: 1 Tl. $BaCrO_4$ löst sich in 86957 Tln. k. W. und in 23000 sd. W. Ammonsalze erhöhen die Löslichkeit merklich, Essigsäure ganz erheblich. $BaCrO_4$ ist dagegen in $(NH_4)_2CrO_4$-haltigem W. unl., auch wenn dasselbe (NH_4)-Salze und Essigsäure enthält, solange noch Bichromat und keine freie Säure vorhanden ist. — Lsgg. von $SrCrO_4$ bleiben bei Zusatz von $(NH_4)_2CrO_4$ vollkommen klar.

Der bei 110° getrocknete $BaCrO_4$, welcher von FRERICHS und RUSSMANN als wasserfrei angenommen wurde, erwies sich als 0,49% W. enthaltend. Die Genauigkeit der Verss. beider Forscher demnach war nur eine zufällige. Bei gelindem Glühen zers. sich $BaCrO_4$ nicht, bei starkem Glühen sehr wenig unter Bildung von Cr_2O_3.

Die vom Vf. studierte *Bestimmung des BaO als $BaCrO_4$* ergab, daſs dieselbe genau ausfiel, wenn $BaCrO_4$ gelinde geglüht wurde; gleichgültig war es, ob man mittels $(NH_4)_2CrO_4$ aus schwach essigsauer oder durch NH_3 alk. gemachter Lsg. fällte. Eine völlige Trennung des BaO vom SrO erzielte Vf. weder durch Fällung mittels K_2CrO_4 in Essigsäure und Na-Acetat haltiger Lsg., noch durch einmalige Fällung mit $(NH_4)_2CrO_4$. Vf. gelang es, eine vollständige Trennung des BaO vom SrO durch doppelte Fällung des ersteren als $BaCrO_4$ zu erreichen, welche in ihrer Ausführung sehr einfach ist. Zur Verwendung kamen folgende Reagentien:

1. Orangegelbe Lsg. von *Ammoniumchromat*, in 1 ccm 0,1 g $(NH_4)_2CrO_4$ enthaltend. Die Lsg. des $(NH_4)_2Cr_2O_4$ war mit NH_3 soweit neutralisiert, daſs sie eher etwas sauer als alk. reagierte.
2. Lsg. von *Ammoniumacetat*, in 1 ccm 0,31 g des Salzes enthaltend.
3. *Essigsäure* (D. 1,065).
4. *Salpetersäure* (D. 1,2).

Ausführung. 7,6085 g $BaCl_2$-Lsg. (0,2774 g BaO) u. 13,4479 g $SrCl_2$-Lsg. (0,4864 g

SrO) wurden zu 300 ccm verd. und 6 Tropfen Essigsäure zugefügt. Man füllte heiß mit 10 ccm Ammoniumchromatlsg., ließ 1 Stunde absitzen und erkalten und wusch den Nd., im wesentlichen durch Dekantieren, mit $(NH_4)_2CrO_4$-haltigem W. aus, bis das Filtrat mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ keinen Nd. mehr gab (verbraucht 400 ccm), dann setzte man das Auswaschen mit warmem W. fort, bis das letzte Waschwasser mit neutraler Ag.-Lsg. nur noch ganz geringe rötlich braune Färbung annahm (verbraucht 10 ccm). Der auf dem Filter befindliche Nd. wurde vorsichtig in die Schale zurückgespritzt. Man löste dann den noch am Filter befindlichen Rest in wenig h. HNO_3, wusch das Filter in die Schale aus und fügte noch etwas HNO_3 hinzu zur Lsg. des Nd. (im ganzen wurden 2 ccm HNO_3 verbraucht). Man verd. auf 200 ccm, erhitzte und setzte ganz allmählich 5 ccm Ammoniumacetat, dann noch Ammoniumchromat zu, bis der Geruch nach Essigsäure vollständig verschwunden war (verbraucht 10 ccm). Nach 1 Stunde goß man die überstehende Fl. durch ein Filter, digerierte den Nd. mit h. W., ließ erkalten, goß die Fl. durch ein Filter ab, brachte den Nd. aufs Filter und vollendete das Auswaschen mit k. W., bis das zuletzt ablaufende Filtrat auf neutrale Ag-Lsg. kaum mehr reagierte. Statt 100 % BaO wurden 99,78 % erhalten. Die SrO-Bestimmung ergab statt 100 % 100,25 %.

Aus den Unterss. des Vf.s geht hervor, daß:

1. $BaCrO_4$ in Essigsäure haltigem W. bei Ggw. von so viel $(NH_4)_2CrO_4$, daß die Fl. nur $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und Ammoniumacetat enthält, unl. ist. 2. Bei 110° getrockneter $BaCrO_4$ enthält noch 0,5 % W. 3. $BaCrO_4$ zers. sich bei gelindem Glühen nicht. 4. Die Bestimmung von BaO als $BaCrO_4$ mit $(NH_4)_2CO_3$ giebt exakte Resultate. 5. Einmalige Fällung des BaO als $BaCrO_4$ bei Ggw. von SrO genügt unter keiner Bedingung. 6. Vollständige Trennung des BaO von SrO und daraus befriedigende Resultate im Hinblick auf die Bestimmung beider Basen liefert nur die vom Vf. neu ermittelte Methode, bei welcher BaO aus Essigsäure enthaltender Lsg. durch überschüssiges Ammoniumchromat doppelt gefällt und SrO zunächst als SrO_2 niedergeschlagen und dann durch nochmalige Fällung als $SrSO_4$ gereinigt wird. (ZA. 29. 413—30. Wiesbaden. Labor. des Vf.s.) HEFELMANN.

G. Klemp, *Bestimmung des metallischen Aluminiums im käuflichen Aluminium.* Die Vermutung des Vf.s, daß sich Al. im Handels-Al. auf gleiche Weise bestimmen lassen dürfte, wie Zn im Zn-Staub (90. II. 271), hat sich nicht bestätigt, da selbst bei Anwendung sehr verd. Laugen und eines bedeutenden Überschusses von KJO_3 stets H entweicht. Nach beendeter Rk. scheidet sich jedoch beim Ansäuern der Rk.-Fl. J in großer Menge ab. Ähnlich verlief die Reduktion in Lsgg. von K_2CO_3. Vf. schlug daher einen anderen Weg ein, nämlich Al mit KOH-Lsg. zu behandeln und den entw. H volumetrisch im LUNGE'schen verbesserten Gasvolumeter (90. I. 745) oder gewichtsanalytisch in dem FRESENIUS'schen Apparate für die Zn-Staub-Bestimmungsmethode zu bestimmen. FR. SCHULZE (WAGNER's Jahresber. 1864. 23) hatte diese Methode schon angewendet, ohne jedoch damit exakte Resultate zu erzielen. Vf. verwendete eine KOH-Lsg., welche in 100 ccm 35 g KOH enthielt. Das Al wurde mit einer Feile in dünne Späne zerkleinert, diese wurden in einem Wägeröhrchen gewogen, etwa 1 g in einen 150 ccm-Erlenmeyerkolben geschüttet und das Wägeröhrchen zurückgewogen. Auf das Al goß man etwas W. und fügte zur Vermeidung des Schäumens etwas Vaseline hinzu. Der entw. H wurde im FRESENIUS'schen Apparate zu W. verbrannt und dieses in konz. H_2SO_4 aufgefangen. Um eine zu heftige Entw. zu vermeiden, wurde die obige KOH-Lsg. in kleinen Portionen zugesetzt, im übrigen so verfahren, wie FRESENIUS für seine Zn-Staub-Bestimmung vorschreibt. Die Lsg. ging gleichmäßig von statten und war in ca. $^3/_4$ Stunden beendet. Gegen Schluß wurde die Fl. erwärmt. Im Kölbchen verblieb eine graubräunliche Lsg. und ein schwärzlicher ungel. Rückstand. — Resultate gut. Vf. ist damit be-

schäftigt, die Anwendbarkeit des Vf.s bei Al-Legierungen (Ferro-Aluminium u. Aluminiumbronze) zu studieren. (ZA. **29**. 388—90. [4.] Budapest.) HEFELMANN.

H. Heidenhain, *Direkte Bestimmung der Gesamtacidität in Thonerdesalzen.* Al_2O_3 wird durch Alkalien bei Ggw. von Tartraten nicht gefällt. Vf. unters. nun, ob Al_2O_3 dabei noch die Rolle einer Basis spielt, ob sie indifferent ist oder wie eine Säure wirkt. Bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator ergab sich, daſs Al_2O_3 bei Ggw. von wenig Tartrat schwach alk. wirkt, dagegen bei Ggw. von verhältnismäſsig viel Tartrat nahezu indifferent ist, und daſs ferner in h. Lsg. der alk. Charakter der Al_2O_3 sich mehr geltend macht, als in k. Lsg. Vf. gründet hierauf folgende Methode zur Bestimmung der Gesamtacidität in Al-Salzen. Das Salz wird in W. gel., dann auf eine Fl. Al_2O_3 die 100—200fache Menge KNa-Tartrat und nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïnlsg. so viel titrierte Lauge hinzugefügt, daſs noch ein Teil der Säure ungesättigt bleibt. Dann wird gekocht, um etwa vorhandene CO_2 zu entfernen, gekühlt und zu Ende titriert. Der Umschlag ist nicht ganz scharf, jedoch genügend deutlich, um keine gröſsere Unsicherheit als über 0,1—0,2 % des verbrauchten Vol. Lauge zuzulassen. (PRd. **8**. 189; ChZ. **14**. Rep. 249.) HEFELMANN.

W. Minor, *Bestimmung des metallischen Zinks im Zinkstaub.* Vf. schlägt folgende Modifikation der Methode von DREWSEN (ZA. **19**. 50) vor, welche die Mängel der ursprünglichen Methode beseitigen soll. Man l. 30 g $K_2Cr_2O_7$ in W., filtriert und bringt die Lsg. auf 1 l. Man löst auſserdem 150 g $FeSO_4$ und 75 g $(NH_4)_2SO_4$ in W., setzt 100 ccm konz. H_2SO_4 zu und verd. auf 1 l. Zur Stellung der Chromlsg. vermendet man absolut reinen Zn-Staub, der durch Reiben von reinem Stangenzink auf einer starken Stahlfeile erhalten wird. Die FeO-Lsg. stellt man auf die Chromatlsg. unter Anwendung von Ferricyankalium als Indikator ein. Zur Titerstellung der Chromlsg. versetzt man 1 g Zn-Staub in einem Becherglase mit W. und läſst unter stetem Umrühren aus einer Bürette tropfenweise ca. 20 ccm verd. H_2SO_4 zufliefsen. Den H_2SO_4-Zusatz reguliere man derart, daſs die ganze Operation in 20 Minuten beendet ist. Alsdann setzt man noch etwas verd. H_2SO_4 zu und bestimmt die nicht reduzierte Menge Chromlsg. durch Titrieren mittels FeO-Lsg.

Zur Bestimmung des Zn im Zn-Staub wendet man, wie bei der Titerstellung der Chromatlsg. 1 g an und berechnet den Zn-Gehalt der Probe aus dem Verhältnis der bei dem 100 %igen Zn-Staub und der bei der Probe verbrauchten ccm Chromatlsg. von bekanntem Titer. Bei genauen Bestimmungen bestimmt man auſser dem metallischen Zn (incl. Zd und Fe, beides auf Zn berechnet), noch den Gesamtgehalt an Zn (incl. Cd, auf Zn berechnet), Cd u. Eisen. Berechnet man die gefundene Menge Cd auf Zn und bringt dieselbe von dem Gesamtzinkgehalt in Abzug, so erhält man den wahren Gesamtzinkgehalt. Die Differenz zwischen dem letzteren und dem Gehalt an metallischem Zn giebt die Menge des als ZnO vorhandenen Zn an. Der weiteren Berechnung des metallischen und des an O gebundenen Cd und Fe liegt die Hypothese zu Grunde, daſs das Verhältnis von Cd zu CdO und Fe zu Fe_2O_3 ungefähr dasselbe ist, wie dasjenige des Zn zu ZnO. Der berechnete Gehalt an metallischem Cd u. Fe wird von dem gefundenen Gehalt an metallischem Zn subtrahiert, um den wahren Gehalt an metallischem Zn im Zn-Staube zu ermitteln. (ChZ. **14**. 1142—43.) HEFELMANN.

Fr. G. Myhlertz, *Verfahren zur schnellen Bestimmung von Mangan in Schlacken, Erzen etc.* Man mischt 0,5 der feingepulverten Probe sorgfältig mit 5 g eines Gemisches aus 3 Tln. Na_2CO_3 und 1 Tl. KNO_3 und erhitzt das Gemisch in einem Pt-Tiegel von ca. 30 ccm Inhalt. Die Hitze ist so zu regulieren, daſs die M. gerade ruhig flieſst u. nicht übersteigt. Erst gegen Ende der Operation erhitzt man etwas stärker, damit die Schmelze steigt, um die an der Tiegelwand haftenden Teile in Rk. zu bringen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit sd. W. behandelt, worauf

man, ohne zu filtrieren, etwa 3 ccm A. zufügt, um das $NaMnO_4$ zu reduzieren und alles Mn als MnO_2 zu fällen. Sodann wird mittels Filtrierpumpe filtriert u., behufs Entfernung der Nitrite, dreimal mit W. gewaschen. Hierauf giebt man den Nd. in die Schale zurück, in welcher die Schmelze gel. wurde, u. in welcher sich noch Tiegel u. Deckel befinden, versetzt mit 100 ccm einer titrierten $FeSO_4$-Lsg., rührt, bis alles gel. ist, u. titriert den Überschufs an $FeSO_4$ mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. Aus der verbrauchten Anzahl ccm $K_2Cr_2O_7$ wird der Mn-Gehalt berechnet. — Die Ausführung der Methode erfordert 2—3 Stdn. und giebt befriedigende Resultate. (The Journ. an. Ch. **4**. 267; ChZ. **14**. Rep. 251.) HEFELMANN.

Rudolf Benedikt und **Max Bamberger**, *Über eine quantitative Reaktion des Lignins.* In Fortsetzung der Unterss. über die Methylzahlen der ätherischen Öle u. Harze (**89**. II. 383; **90**. I. 948) unterwarfen Vff. auch Holz der Methoxylbestimmungsmethode S. ZEISEL's u. beobachteten, dafs alle Holzgattungen einen reichlichen Nd. von Jodsilber liefern. Unter Methylzahl (M.-Z.) versteht man den Gehalt einer Substanz an durch Jodwasserstoffsäure abspaltbarem Methyl, ausgedrückt in Zehntelprozenten. Dafs das entwickelte Alkyljodid aus Jodmethyl besteht, wurde durch Bestimmung von K., DD. u. J. des Destillates festgestellt, welches beim Kochen von bei 100° getrockneten Buchenholzspänen (40 g) mit ausgekochter u. mit 8% Essigsäureanhydrid versetzter Jodwasserstoffsäure (500 ccm) aus einem aus Kochflasche, Dephlegmator (80—90°) und LIEBIG'schem Kühler bestehenden Apparate überging. Reine Cellulose, gereinigte Baumwolle, Filtrierpapier lieferten kein Methyljodid. Mit W. ausgekochte u. mit A. u. Ä. extrahierte Hölzer zeigten dieselben Methylzahlen wie die nicht extrahierten, so dafs die Methylzahl dem *Lignin* zuzuschreiben ist. Holzgummi (WHEELER u. TOLLENS, **89**. II. 789) ist in geringerem Mafse als der Rest des Lignins an der Methylzahl beteiligt. Die Methylzahlen sind demnach ein Mafs für den Ligningehalt von Hölzern u. Pflanzenfasern, haben aber, solange man die Methylzahl des reinen Lignins nicht kennt, nur relativen Wert. Nimmt man den von SCHULZE für die Eiche gefundenen Ligningehalt von 54,1% als richtig an, so ergiebt sich aus der Methylzahl 28,6 des Eichenholzes für reines Lignin die Methylzahl 52,9. In gewisser Übereinstimmung mit den SCHULZE'schen Zahlen fanden Vff. durch Berechnung aus den Methylzahlen für folgende Materialien den beigefügten Ligningehalt (L.): Nufsschalen: M.-Z. 37,4, L. 70,0; Steineiche: M.-Z. 28,6, L. 54,1; Erle: M.-Z. 28,9, L. 54,6; Weifsbuche: M.-Z. 26,4, L. 49,9; Akazie: M.-Z. 24,2, L. 45,9; Kiefer: M.-Z. 21,3, L. 40,3. — Die Methoxylbestimmung geschah mit 0,3—0,6 g Holz (geraspelt, lufttrocken) mittels des BENEDIKT-GRÜSSNER'schen Apparates. (Zu beziehen durch W. J. ROHRBECK's Nachfolger, Wien, I., Kärntnerstr. 59). Die Methylzahlen der bisher untersuchten Holzgattungen liegen zwischen 20—31 (auf getrocknetes Holz bezogen) u. zeigen bei derselben Holzgattung meist nur geringe Differenzen. Kernholz ist reicher an Lignin, als der Splint, der Ast meist reicher als der Stamm. — Sind einmal verläfsliche Mittelwerte gewonnen, so läfst sich der Holzstoffgehalt von Papier nach der mikroskopischen Unters. aus der Methylzahl berechnen; auch geben die Methylzahlen vielleicht Aufschlufs, wie weit bei den Kohlen der Prozefs der Carbonisierung vorgeschritten ist. Ein Lignit von WOLFSBERG hat dieselbe Methylzahl wie Holz, Braunkohle aus Grünlafs nur 2,7, Steinkohle liefert kein Methyljodid. — In einer beigegebenen Tabelle sind die untersuchten Holzarten etc., der Wassergehalt u. die Methylzahlen zusammengestellt. (MCh. **11**. 260—67. 16/8. [19/6.] Wien. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

A. Jorissen, *Einige Beobachtungen über den Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs es bei Prüfung von Nahrungsmitteln auf Borsäurezusatz nicht mehr genügt, nur qualitative Prüfungen mit Kurkumapapier anzustellen, da durch die neueren Arbeiten von BAUMERT, CRAMPTON, v. LIPPMANN

und Bechi, sowie vom Vf. B_2O_3 in vielen Wein- u. Pflanzenaschen von notorischer Reinheit nachgewiesen worden ist. Die vom Vf. in dem Weine von Huy ermittelte B_2O_3 ist auf den turmalinhaltigen Boden von Huy zurückzuführen, wie die Unterss. von Renard lehren. Vf. stellt eine ausführliche Arbeit von Deltour in Aussicht, welche das Vorkommen von B_2O_3 in Pflanzenaschen behandeln wird. (RFa. **4**. 14—15. Brüssel.) Hefelmann.

Max Dahmen, *Nachweis von Eiweifs in Pflanzenteilen.* Der Nachweis gründet sich auf die Beobachtung, dafs durch Erhitzen von Eiweifs mit KOH-Lsg. Trimethylamin entsteht, welches durch seinen penetranten Geruch nach Häringslake leicht erkannt wird. Man zieht die zu unters. Pflanzenteile mit lauwarmem W. mehrfach aus, koliert die Auszüge u. verdampft bis auf einen kleinen Rest. Darauf setzt man KOH-Lsg. im Überschufs u. $CuSO_4$ zu, dampft zur Trockne ein u. erhitzt den Rückstand, am besten in einem Porzellantiegel. Trimethylamingeruch zeigt Eiweifs an. Der Zusatz von $CuSO_4$ dient zur Oxydation etwa vorhandenen Zuckers, welch' letzterer den Trimethylamingeruch verdeckende empyreumatische Gerüche geben würde. — Vf. betont, dafs der Nachweis des Eiweifses für quantitative Bestimmungen nicht benutzt werden kann, da neben Trimethylamin NH_3 entsteht, u. die aus den verschiedenen Eiweifsarten entwickelten Mengen Trimethylamin ungleich grofs sind. (PZtg. **35**. 555—56.) Hefelmann.

Adolf Jolles, *Über den chemischen Nachweis der Glykosurie.* Nach dem Vf. besteht eine scharfe Grenze zwischen glykotischen u. diabetischen Harnen. Erstere zeigen quantitativ nicht bestimmbare Spuren bis zu 0,4—0,5% Zucker, im übrigen nichts Anomales in ihrer physik. und chem. Beschaffenheit. Letztere, die diabetischen Harne, sind in physikalischer Hinsicht durch ihre höhere D. u. ihre blafsgelbe Farbe, in chemischer Hinsicht durch ihren verminderten Harnsäuregehalt, sowie durch das stete Auftreten von Aceton u. Acetessigsäure, resp. freier Essigsäure charakterisiert. Zucker ist in der Regel in gröfseren Mengen vorhanden, doch kommen auch Harne mit sehr geringen Zuckermengen häufig vor. Bei dem glykotischen Harne fehlen also die in diabetischen Harnen stets anzutreffenden pathologischen Begleiter.

Vf. kritisiert zunächst eine neue Methode des Nachweises von Zucker im Harne, welche v. Becker vorgeschlagen hat. Sie beruht darauf, dafs nach v. Becker bei der fabrikmäfsigen Bereitung des Visitkartenpapiers eine gröfsere Menge Kali (?) benutzt wird, um das Papier schwerer u. voller zu machen. Streicht man über eine Visitkarte eine konz. $CuSO_4$-Lsg., so krystallisiert das $CuSO_4$ an der Oberfläche beim Trocknen. Werden zuckerhaltige Harne mittels eines Zündhölzchens aufgetragen, an der Luft oder über der Flamme getrocknet u. bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so schm. das $CuSO_4$, u. unter der Einw. des KOH-haltigen Papiers zeigt sich sofort die lebhafte Bräunung der Zuckerreaktion. — Vf. erklärt, dafs alk. Rk. beim Papier nur von überschüssiger, schlecht bereiteter Harzseifenlösung herrühren könne, nicht von KOH, und dafs die Bräunung des Papiers sowohl bei eiweifshaltigen, als auch bei harnsäurereichen, jedoch völlig zuckerfreien Harnen eintritt. Aufserdem liegt die unterste Grenze der Empfindlichkeit der v. Becker'schen Probe (die an die Hager'sche Probe erinnert. Der Ref.) zwischen 0,4—0,5%.

Auch die Trommer'sche Probe, nach der Seegen'schen Modifikation, ist nach dem Vf. für die chemische Diagnose der Glykosurie wertlos, da Harnsäure, Brenzkatechin, Oxybuttersäure und Hydrochinon ebenso energisch auf die Fehling'sche Lsg. wirken, wie es bei der Trommer'schen Probe der Fall ist. Die Seegen'sche Probe zeigt erst 0,20%, die ursprüngliche Trommer'sche Probe sogar erst 0,32% Zucker an; die unterste Grenze der Heller'schen Probe liegt bei 0,48%, so dafs deren Verwendbarkeit bei glykotischen Harnen ausgeschlossen ist. — Nach dem Vf. haben bei der qualitativen Prüfung auf Glykosurie nur die Böttger'sche Wismutprobe und die Phenylhydrazinprobe nach Fischer-Jaksch Bedeutung.

Die BÖTTGER'sche Probe ist bis auf 0,08% Zucker genau u. unzweifelhaft; es ist bei der Ausführung unbedingt die Verwendung einer gröfseren Harnmenge, in minimo 50 ccm Harn u. 5 ccm NYLANDER'sche Lsg. zu empfehlen, u. die Fl. darf nicht länger als ca. 2 Minuten im Kochen erhalten werden, da bei längerem Kochen eine Schwärzung infolge Zers. der organ. Substanzen durch Konzentration der Lauge eintreten kann. Vf. empfiehlt die Benutzung eines Luftrückflufskühlers der Konzentrierung der Fl. Auf gewisse Medikamente wie Rhabarber, Kairin, Ol. terebinth., gröfsere Chinindosen, auch As_2O_3, Salicylsäure, S, Hg-Salze, Jodide ist Rücksicht zu nehmen. Die Empfindlichkeit kann bis 0,01% erhöht werden, wenn man die Fl. in einer Salzlösung einige Zeit mäfsig kocht u. die etwa entstehende Bräunung nach dem Erkalten der Fl. beobachtet. Auf stark vermehrten Harnsäuregehalt ist hierbei zu achten; Harnsäurebräunung wird indes nicht intensiver, während Zuckerbräunung immer dunkler wird.

Die *Phenylhydraxinprobe* ergab als unterste Grenze 0,015—0,038%; die Probe war um so empfindlicher, je geringer die Summe der reduzierenden Substanzen im Harne war. Zuweilen war die Empfindlichkeit abhängig von der Menge der zugesetzten Reagentien, so bei $^1/_2$ g Phenylhydrazin und 1 g Na-Acetat. Neben den Phenylglukosazonkrystallen treten, unabhängig von der Menge der reduzierenden Substanzen, amorphe Ndd. auf. In vier Fällen traten (bei über 600 Harnen) Krystalle bei zweifellos zuckerfreien Harnen auf, welche den Phenylglukosazonkrystallen überaus ähnlich waren, aber durch Glykuronsäure hervorgerufen werden. Die Krystalle besitzen nur nicht die Feinheit und spiefsig-strahlige Anordnung jener. Da sich Glykuronsäure nur selten in solchen Mengen vorfindet, dafs mit Phenylhydrazin die obengenannten Krystallformen auftreten, so bezeichnet Vf. die Phenylhydrazinprobe immer noch als eine sehr empfindliche und zuverlässige Probe. — Vf. stellt eine kritische Erörterung der quantitativen Verss. der Zuckerbestimmung, sowie der übrigen pathologischen Begleiter diabetischer Formen in Aussicht. (Internat. klin. Rdsch. 1890. Nr. 31. 32; Sep. v. Vf. Wien. Lab. v. M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis von Gallenbestandteilen im Harne.* Vf. hat an ikterischen Harnen die Proben auf Gallenpigmente nach GMELIN, HUPPERT, VITALI, ROSENBACH, ULTZMANN, HOPPE-SEYLER, DRAGENDORFF etc. kritisch geprüft und kommt zu dem Schlusse, dafs die ROSENBACH'sche und HUPPERT'sche Probe unter Berücksichtigung nachstehender Modifikationen die besten Resultate liefern. (ROSENBACH's Probe: Der Harn wird filtriert u. auf das mit Harn getränkte Filtrierpapier ein Tropfen HNO_3 gebracht. Um den HNO_3-Tropfen farbige Ringe; HUPPERT's Probe: Ausfällen des Harnes mit Kalkmilch. Ausziehen des Nd. mit H_2SO_4-haltigem A. u. Erhitzen. Grünfärbung.) Bei Ausführung der ROSENBACH'schen Probe empfiehlt Vf., eine grofse Quantität des Harnes durch reines, weifses Filtrierpapier zu filtrieren und auf die Innenfläche des Filters einen Tropfen konz. HNO_3, welche etwas N_2O_3 enthält, zu tropfen, dann den Trichter, in welchem sich das Filter befindet, 3—4 mal langsam über eine Bunsenflamme streichen zu lassen u. die Ringe zu beobachten, welche um den HNO_3-Tropfen entstehen. Bei der HUPPERT'schen Probe verwendet man nach dem Vf. am besten 8—10 ccm Harn, welche mit dem gleichen Vol. 1% iger Kalkmilch versetzt werden. Man filtriert vom Nd. ab, spült denselben mit A. und verd. HCl in ein Reagensglas, filtriert und kocht das Filtrat. Auch bei Ggw. von nur Spuren von Gallenfarbstoffen färbt sich die Fl. grün bis blau.

Zur Beurteilung der Intensität der Ausscheidung von Gallenfarbstoffen empfiehlt Vf. die Jodzahl des Harnes (**90**. I. 970). Die Jodzahlen in von pathologischen Bestandteilen freien, jedoch harnsäurereichen Harnen bewegen sich im Maximum zwischen 7,3 u. 7,8, höhere Jodzahlen wurden nicht beobachtet. Harne, welche nachweislich Gallenprodd. enthielten, lieferten dagegen Jodzahlen, welche zwischen 6,5 und 17,4

schwankten. Harne mit normalem Harnsäuregehalt und überaus geringen Spuren von Gallenfarbstoffen hatten Jodzahlen von 6,5—8,1, während sich bei Ggw. deutlicher Spuren von Gallenfarbstoffen die Jodzahlen auf 9,6 u. darüber erhöhten. Die Jodzahlen verhalten sich meist proportional der Menge der im Harne enthaltenen Gallenprodd. u. bilden deshalb nach Meinung des Vf.'s deutliche Anhaltspunkte zur Beurteilung der ausgeschiedenen Mengen von Gallenfarbstoffen u. Gallensäure. (ZA. **29**. 402—6. Wien. Labor. v. M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Eine neue Eiweifsprobe.* Versetzt man ca. 8—10 ccm Harn mit dem gleichen Volum konz. HCl u. fügt, ohne umzuschütteln, vorsichtig mit Hilfe einer Pipette zwei bis drei Tropfen einer gesättigten Chlorkalklsg. hinzu, damit letztere als getrennte Schicht über der Säure schwimmt, so tritt bei Ggw. von Eiweifs bis zu 0,01% herab an der obersten Ringfläche eine weifse Trübung auf. Die bekannte HNO_3-Probe zeigt noch 0,0015% Eiweifs im Harn an. Durch Kombination beider Proben kann man schnell u. für klinische Zwecke ausreichend genau Eiweifs im Harn bestimmen. Giebt ein Harn nach der Probe des Vf's. keine Eiweifs-Rk., tritt letztere dagegen nach dem Unterschichten des Harns mit HNO_3 auf, so enthält der Harn weniger als 0,01% Albumin; fallen beide Proben positiv aus, so versetzt man 8—10 ccm Harn mit dem gleichen Volum dest. W., schüttelt um u. stellt nun mit dem verd. Harn die Probe des Vf's. an; tritt keine Trübung auf, so beträgt das Albumin weniger als 0,02%. Im anderen Falle fährt man mit der entsprechenden Verd. so lange fort, bis obige Probe negativ ausfällt. (ZA. **29**. 406—7. Wien. Lab. von M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis geringer Eiweifsmengen in Bakterienharnen.* Bei der empfindlichsten Eiweifsprobe, Ferrocyankalium u. Essigsäure (deren unterste Grenze nach dem Vf. für 100 ccm Harn bei 0,0008 g Eiweifs liegt), ist die mit dem Reagens versetzte Probe stets mit dem filtrierten Harn zu vergleichen. Da bei Bakterienharnen das Filtrat leicht völlig trübe ist, so schüttelt Vf. den Harn zur Klärung mit Kieselgur u. filtriert, wobei ein klares Filtrat entsteht. Schleimig-eiterige, an Leukocyten reiche Harne geben an Kieselgur leicht etwas Albumin ab, u. der Nd. ist daher mit warmer KOH-Lsg. auszuwaschen, das Filtrat mit Essigsäure im Überschusse zu versetzen u. die Probe, wie bekannt, auszuführen. Geringste Eiweifsmengen in Bakterienharnen sollen auf diese Weise sicher zu ermitteln sein. (ZA. **29**. 407—8. Wien. Lab. v. M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

V. Oliveri u. **M. Spica**, *Maßanalytische Bestimmung des Glycerins im Weine.* Die Methode beruht auf der Thatsache, dafs sich Glycerin bei 180° ohne irgend welche Zers. verflüchtigen u. dann in seiner Lsg. durch Permanganat oxydieren läfst. 10 ccm einer 1‰ig. wss. Lsg. von Glycerin wurden in einer mit einem Kühlrohre u. mit einer BUNSEN'schen Pumpe verbundenen kleinen Retorte unter vermindertem Luftdrucke abdestilliert, wobei schliefslich die Retorte in einem Luftbade von besonderer Form auf 200° erwärmt wurde. Nachdem die Destillation aufgehört hatte, wurde durch die Tubulatur der Retorte noch einmal 5 ccm reinstes, über Permanganat dest. W. nachgegeben u. nochmals unter vermindertem Luftdrucke abdestilliert. Letztere Operation bezweckte, die Spuren von Glycerin, die etwa an den Wandungen des Apparates hängen geblieben sein konnten, mit zu erhalten. Das Destillat wurde mit 5 ccm Schwefelsäure versetzt, auf 100° erwärmt u. tropfenweise $^1/_{10}$ Permanganatlsg. bis zur bleibenden Färbung zugesetzt. Der Überschufs an Permanganat wurde mit Oxalsäure zurücktitriert. 0,01 g Glycerin verbrauchen 9 ccm $^1/_{10}$ normaler Permanganatlsg., entsprechend 0,0072 g aktiven Sauerstoff. Das Glycerin oxydiert sich dabei glatt zu Kohlensäure u. Essigsäure, u. zwar, wie quantitative Verss. nachwiesen, nach der Gleichung:

$$4C_3H_8O_3 + 16O = 6CO_2 + CH_4O_2 + 10H_2O.$$

Bei der Anwendung der Methode auf Wein erwärmt man 10—15 ccm desselben auf dem Wasserbade, wobei man Sorge trägt, das verdampfende W. in demselben Maße durch reines W. zu ersetzen, bis aller A. verschwunden ist. Man fällt dann mit Bleiacetat, filtriert, entbleit mit Na-Carbonat, filtriert, wäscht gut aus u. bringt das Filtrat auf dem Wasserbade auf 15—20 ccm. Die letztere Fl. wird dann in der oben angedeuteten Weise destilliert, das Destillat mit Permanganat titriert. Vff. haben sich aus Tannin, Weinstein, Essigsäure, Bernsteinsäure etc. u. A. 100 ccm eines künstlichen Weines gemischt, diesem Gemische 0,1 g Glycerin zugesetzt u. dann nach ihrer Methode die Bestimmung ausgeführt, wobei ganz zufriedenstellende Resultate erhalten werden. (Staz. **19**. 34—41. [19/7.].) SACHSSE.

Ubaldo Mussi, *Untersuchung von Blutflecken*. Dieselben stammten aus den Jahren 1870, 1872 u. 1875 u. befanden sich auf weifsen Leinwandstücken. Stückchen der Flecken wurden auf einem Objektträger über dem Wasserbade erwärmt, dann ein Tropfen einer einprozentigen Lsg. von Chlornatrium zugesetzt, wobei für ordentliche Mischung gesorgt u. das Eintrocknen während des Erwärmens durch Zusatz eines Tropfen W. verhütet wurde. Die Lsg. des Blutes machte Schwierigkeiten, gelang indes nach einiger Zeit. Der Tropfen wurde dann in gelinder Wärme zur Trockene gebracht u. mit einem Deckglase bedeckt, worauf man Eisessig zutreten liefs u. eindampfte. In allen Fällen wurden deutliche Krystalle von Hämatinchlorhydrat erhalten, doch war die Darst. leichter aus den Flecken von 1875, als von 1872 u. 1870, deren Lsg. sehr schwer war. Auch die Form der Krystalle aus den Flecken neueren Datums war eine regelmäfsigere, als die aus den älteren Flecken. Auch die VAN DEEN'sche Probe gelang mit allen Flecken. Wurden dieselben mit A. u. einem Tropfen Essigsäure behandelt, so erhielt man eine rötlichbraune Fl., welche im Spektroskop im Rot in der Nähe von C eine Linie u. ein breites verwaschenes Band erkennen liefs, das zwischen D u. E anfing u. sich bis F ausdehnte. Es ist dies das Absorptionsspektrum des sauren Hämatins, u. somit ist nachgewiesen, dafs man auch mit Blutflecken von dem genannten Alter noch die charakteristischen Rkk. des Blutes erhalten kann. (Or. **13**. 218—22.) SACHSSE.

Julius Stoklasa, *Bestimmung des Wassers in Superphosphaten*. I. Vf. sucht in seiner Abhandlung die Bestimmung des W. in Superphosphaten auf eine bestimmte chemische Grundlage zu stellen u. hat zunächst *den Einfluſs der Temperatur auf das Monocalciumphosphat* einem sehr eingehenden Studium unterworfen. Chemisch reines Monocalciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2.H_2O$, das nur 0,014% freie Phosphorsäure enthielt, verlor erst nach 40 Stdn. bei 100° sein Krystallwasser. Bei längerem Erhitzen auf 105° oder schneller, wenn die Temperatur allmählich auf 200° stieg, geht folgende Zers. vor sich:

$$4\,CaH_4(PO_4)_2 = Ca_2P_2O_7 + Ca(PO_3)_2 + CaH_2P_2O_7 + 2\,H_3PO_4 + 4H_2O.$$

Es scheidet sich beim Trocknen also weder reines Pyrophosphat aus, wie BIENAIMÉ vermutete, noch das Metaphosphat, wie JOULIE u. MINOT behaupteten. $Ca_2P_2O_7$, $Ca(PO_3)_2$ sind unl., $CaH_2P_2O_7$ u. H_3PO_4 sind l. in W. DREWSEN, welcher die Umwandlung der Superphosphate untersuchte, fand blofs, dafs sich schon bei 100° eine erhebliche Menge von Monocalciumpyrophosphat bildet, erwähnt nichts von der Bildung des normalen Calciumpyrophosphates u. Metaphosphates. Vf. vermutet, dafs DREWSEN mit Superphosphaten arbeitete, welche wenigstens 80% l. P_2O_5 als freie H_3PO_4 enthielten, da unter solchen Bedingungen folgende Rk. vor sich geht: $Ca_2P_2O_7 + 2\,H_3PO_4 = 2\,CaH_2P_2O_7 + H_2O$. Durch viele Verss. hat Vf. bewiesen, dafs nicht nur die Höhe der Temperatur, sondern auch die Zeit, während welcher das Trocknen des Monocalciumphosphates auf 150° u. höher geschieht, einen grofsen Einfluſs auf die Bildung des Monocalciumpyrophosphates besitzt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Einfl. der Temp. während 1 Stunde	Verlust am chem. gebund. W. in %	Zers. Monocalciumphosphat in % ber.	Zers. Monocalciumphosphat in % gef.
100°	—	—	—
105°	0,30	2,0	1,84
110°	0,61	4,27	3,82
120°	0,70	4,90	4,58
125°	0,75	5,24	4,92
130°	0,94	6,58	6,05
140°	1,20	8,38	8,20
150°	1,90	13,30	12,10
160°	2,54	17,70	17,24
170°	3,20	22,38	22,00
175°	3,70	25,80	25,06
180°	4,50	31,50	30,64
190°	5,96	41,68	40,05
200°	7,20	50,40	48,20

Die Resultate widersprechen den Angaben BIRNBAUM's u. DREWSEN's. Den Vorgang beim Trocknen des Monocalciumphosphates stellt sich Vf. wie folgt vor. Der Einfluſs der Temperatur bei 200° während einer Stunde:

$$8[CaH_4(PO_4)_2.H_2O] = 4CaH_4(PO_4)_2 + Ca(PO_3)_2 + Ca_2P_2O_7 + CaH_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 + 12H_2O.$$

Das weitere Trocknen bei 200° bewirkt folgende Zers.:

$$4CaH_4(PO_4)_2 + Ca(PO_3)_2 + Ca_2P_2O_7 + CaH_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 = 2Ca(PO_3)_2 + 4CaH_2P_2O_7 + Ca_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 + 5H_2O;$$
$$2Ca(PO_3)_2 + 4CaH_2P_2O_7 + Ca_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 = 6Ca(PO_3)_2 + 2CaH_2P_2O_7 + 5H_2O.$$

Endlich wird das Pyrophosphat bei 210° vollständig in Calciummetaphosphat u. W. zersetzt:

$$6Ca(PO_3)_2 + 2CaH_2P_2O_7 = 8Ca(PO_3)_2 + 2H_2O.$$

Man kann also alle diese chemischen Umwandlungen, vorausgesetzt, daſs man bei 210° trocknet, in folgendem Schema ausdrücken:

$$8[CaH_4(PO_4)_2H_2O] = 8Ca(PO_3)_2 + 24H_2O.$$

(ZA. **29**. 390—97.) HEFELMANN.

L. Blum, *Über den Nachweis fremder Rohphosphate im Thomasschlackenmehle.* Thomasschlackenmehl wird vielfach mit fein gemahlenen Rohphosphaten von niedrigem P_2O_5-Gehalte, deren Verarbeitung auf Superphosphat sich nicht lohnen würde, gröblich verfälscht. Rohphosphate besitzen nach P. WAGNER, selbst im feinst gemahlenen Zustande, nur die Düngekraft unaufgeschlossener Phosphate u. stehen der Wirk. der Thomasschlacke demgemäſs erheblich nach. Minderwertige Rohphosphate enthalten zumeist viel $CaCO_3$, u. Vf. schlägt daher die CO_2-Bestimmung zur Beurteilung einer Verfälschung von Thomasschlackenmehl vor. Übereinstimmend mit H. OTTO (ChZ. **11**. 255) hat Vf. in ungemahlener Thomasschlacke 0%, in fein gemahlener nur Spuren, in verwitterter, drei Jahre lang der Luft ausgesetzter Schlacke in maximo 2,47% CO_2 gefunden, während ein mit Rohphosphat verfälschtes Schlackenmehl 10,3% CO_2 enthielt. Da in den Schlacken durch Säuren zersetzbare S-Verbb. vorhanden sind (CaS, MnS), so gebrauchte Vf. zur Ausführung der CO_2-Bestimmung den Apparat, welcher gewöhnlich zur Verbrennung des C mittels CrO_3 u. H_2SO_4 angewandt wird. Für praktische Zwecke genügt es meist, den Glühverlust des getrockneten Schlackenmehles zu ermitteln. (ZA. **29**. 408—11. Esch a. d. Elz.) HEFELMANN.

Friedrich Strohmer, *Ist eine internationale Vereinbarung zur Erreichung einheitlicher Untersuchungsmethoden der verschiedenen Produkte, Roh- und Hilfsmaterialien der Zuckerfabrikation notwendig, und wie wäre eine solche zu erzielen?* Bei den Unterss., welche von den vom Käufer und Verkäufer gewählten Experten angestellt werden, stellen sich sehr häufig so grofse Differenzen in den Analysenergebnissen heraus, dafs nicht nur eine Geld- und Zeitverluste zur Folge habende Schiedsrichteranalyse notwendig, sondern auch der Ruf des Chemikers geschädigt wird. Die Beseitigung dieses Übelstandes ist daher eine internationale Notwendigkeit. Derselbe wird verursacht: 1. durch die Verschiedenheit der Muster, indem die beiden Kontrollmuster nicht gleichartig sind, weil bei der Probeziehung nicht auf eine sorgfältige Mischung des gesamten gezogenen Musters gesehen wurde; 2. durch die mangelhafte Verpackung der Probe, wodurch namentlich bei hygroskopischen Substanzen, wie z. B. der Rohrzucker eine ist, durch Wasseranziehung oder auch durch Austrocknen eine Verschiedenheit in den beiden Mustern hervorgerufen werden kann; 3. durch die Art der Ausführung der Analyse, indem die von den beiden Analytikern zur Anwendung gebrachten Methoden prinzipiell verschieden oder, wenn dies nicht der Fall, indem in der Ausführung ein und derselben im Prinzip gleichen Methode bei beiden Experten Verschiedenheiten Platz greifen. Die Frage, ob man berechtigt sei, dem Chemiker eine bestimmte Methode, die vielleicht seinen wissenschaftlichen Anschauungen nicht entspricht, für die Unters. vorschreiben solle, ist nicht unbedingt zu bejahen; für die Zwecke der Handelsanalyse ist aber einem solchen Zwange das Wort zu reden. Die einheitlichen Untersuchungsmethoden sollen nicht die wissenschaftliche Thätigkeit des einzelnen Forschers beschränken, sondern nur auf das Gebiet der Handelsanalyse (in diesem Falle auf Rohrzucker, Melassen und Spodium) Anwendung haben. Die Vereinbarung der Methoden ist durch eine internationale Kommission, welche aus Vertretern der zu Lokalverbänden vereinigten Chemiker der hervorragenden, Zucker erzeugenden u. konsumierenden Staaten besteht, zu erreichen. (Intern. land- u. forstwirtsch. Kongress. Sep. a. ÖU. 1890 vom Vf.) PROSKAUER.

Karl Windisch, *Zur Untersuchung des denaturierten Branntweins.* Die Frage des Fuselölgehaltes ist sowohl vom hygienischen, als auch vom steuerfiskalischen Standpunkte von Interesse. Für die hygienische Seite der Frage kommen diejenigen Verwendungsweisen des denaturierten Branntweins in betracht, welche eine Verdunstung desselben in menschlichen Wohn- und Arbeitsräumen mit sich bringen.

Vf. prüfte zunächst, in welcher Weise sich die Denaturierungsmittel bei der Unters. denaturierter Branntweine auf Fuselölgehalt nach der Chloroformmethode bemerkbar machen. Es zeigte sich, dafs die Pyridinbasen auf die Volumvermehrung des Chlfs., trotzdem sie bis zu 0,2 ccm in 100 ccm vorhanden waren, keinen Einfluſs ausüben, dafs die Dest. des mit dem allgemeinen Denaturierungsmittel versetzten Spiritus mit Schwefelsäure und dann mit Kalilauge nur eine unwesentliche Verminderung der Steighöhe des Chlfs. im Gefolge hatte, welche der Ausscheidung der Pyridinbasen nicht zugeschrieben werden konnte. Es kommt dies daher, dafs die bei der Ausschüttelung zugesetzte Schwefelsäure die Pyrindinbasen neutralisiert und mit Chlf. unl. macht. — Der Holzgeist bewirkt nur eine relativ geringe Volumvermehrung des Chlf.; es geht nur etwa $^1/_5$ in die Chloroformschicht, während $^4/_5$ im verd. A. bleiben, was daher kommt, dafs die wesentlichen Bestandteile des rohen Holzgeistes (Methylalkohol, Aceton, Allylalkohol) mit Chlf., als auch mit W. und A. in allen Verhältnissen mischbar sind. — Das Tieröl gab in Mengen von 0,01 Volumproz. dem Branntwein einen eigentümlichen Geruch und eine immer dunkler werdende Rotfärbung. Ein Einfluſs auf die Volumvermehrung konnte nicht beobachtet werden. Die sich bei der Behandlung bildenden Farbstoffe gehen sowohl in die A.-, als auch Chlf.-Schicht über. — Der Ä. verursachte eine sehr erhebliche Volumvermehrung des Chlf. — Das als Denaturierungsmittel verwendete Rosmarin- und La-

vendelöl, welche zu 0,06 und 0,04 ccm auf 100 ccm des verd. Spiritus zugesetzt wurden, verminderten die Chlf.-Schicht von 0,015, bezw. 0,01 ccm. Dafs diese Verhältnisse sich bei gröfseren Zusätzen ändern, bezw. umgekehrt werden können, liegt auf der Hand. Da nun alle bei der Denaturierung in betracht kommenden Bestandteile quantitativ bekannt sind, so ist es unter Zugrundelegung obiger Erfahrungen möglich, die Volumvermehrung des Chlf. zu bestimmen, welche der Ggw. des Denaturierungsmittels in Branntweinen zugeschrieben werden müssen, welche von der Steuerbehörde denaturiert worden sind. Die Pyridinbasen u. das Tieröl kommen nicht in Betracht, der Ä. wurde ausgeschlossen, es bleiben also nur zu berücksichtigen: das allgemeine Denaturierungsmittel, das mit Lavendelöl, mit Rosmarinöl versetzte allgemeine Denaturierungsmittel, der Holzgeist und das Terpentinöl.

Der mit dem *allgemeinen Denaturierungsmittel* versetzte Branntwein gelangt nach der Destillation mit H_2SO_4, dann mit Kalilauge in 30%iger Verdünnung zur Ausschüttelung. Das allgemeine Denaturierungsmittel erhöht, wenn es in vorschriftsmäfsiger Menge u. Beschaffenheit zugesetzt worden ist, bei der Fuselölbestimmung das Chloroformvolum um 0,12 ccm. Der Fuselölgehalt in 100 ccm des ursprünglichen Branntweines berechnet sich nach der Formel: $f_{(v)} = \frac{V}{45}$ (h—H—0,12), worin H das Chloroformvolum bei der Ausschüttelung von reinem 30 volumprozent. A., h das bei der Ausschüttelung des zu untersuchenden Branntweines erhaltene Chloroformvolum u. V die Volumprozente A. des Branntweines sind. Auf 100 Tle. wasserfreien A. bezogen, wird der Volumprozentgehalt an Fuselöl: $f_{(100)} = \frac{20}{9}$ (h—H—0,12) betragen.

Für das *allgemeine Denaturierungsmittel mit Lavendölzusatz* ergeben sich die Formeln:

$$f_{(v)} = \frac{V}{45} \text{ (h—H—0,11) Volumprozente Fuselöl}$$

$$f_{(100)} = \frac{20}{9} \text{ (h—H—0,11) Volumprozente Fuselöl.}$$

Für das *allgemeine Denaturierungsmittel mit Rosmarinölzusatz:* $f_{(v)} = \frac{V}{45}$ (h—H—0,10) und $f_{(100)} = \frac{20}{9}$ (h—H—0,10). Bei *Denaturierung mit* 5% *Holzgeist* ist: $f_{(v)} = \frac{V}{45}$ (h—H—0,30) und $f_{(100)} = \frac{20}{9}$ (h—H—0,30); *Denaturierung mit* 0,5% *Terpentinöl:* $f_{(v)} = \frac{V}{45}$ (h—H—0,07) und $f_{(100)} = \frac{20}{9}$ (h—H—0,07). Die anderen Denaturierungsmittel, wie Schellacklösungen, Essigsäure erledigen sich von selbst. Bierzusätze, sowie Weinzusätze ergeben nur eine sehr geringe Volumvermehrung des Chloroforms. Ein portugiesischer Wein ergab 0,01 ccm u. ein Rheinwein 0,02 ccm. — Da in neuerer Zeit steuerbehördlich die Stärke des Branntweines in Gewichtsvolumen angegeben wird, so wird man auch den Fuselgehalt in g auf 100 g wasserfreien A. ausdrücken. Die Umrechnung ergiebt sich aus $D^{15.5}_4$. von Amylalkohol 0,8129 und dem Gewicht von 100 ccm absol. A. = 79,307 g. Sind in 100 ccm A. a ccm Fuselöl enthalten, so enthalten 79,307 g A. 0,8129 × a g Fuselöl u. 100 g A. 1,025 g Fuselöl.

Man multipliziert daher den für $f_{(100)}$ erhaltenen Wert mit 1,025. Im Anhange zu dieser Arbeit wird der Fuselölgehalt von 174 aus fünf grofsen Städten des Deutschen Reiches bezogenen Branntweinen mitgeteilt; derselbe schwankt in Volumprozenten von 0,35—9,9, in Gewichtsprozenten von 0,36—10,23 auf 100 Tle. wasserfreien A. bezogen. Ihr Alkoholgehalt lag zwischen 75,14—95,81 Gewichtsprozent. (AGes. 6. 471—97.) PROSKAUER.

Patente.

The Clayton Aniline Comp. Limited, Clayton bei Manchester. *Darstellung von Nitroderivaten des Phenolphtaleïns.* Das Tetranitrophenolphtaleïn wird nach drei Verfahren hergestellt:

1. Durch Behandlung einer Lsg. von Phenolphtaleïn in konz. Schwefelsäure folgeweise bei −10 bis +10° mit einem Gemische von konz. Schwefel- u. Salpetersäure u. sodann mit einem gleichen Säuregemische bei etwa 20—30°, Fällen des Nitroprod. mit W. u. Reinigen desselben durch Extraktion mit Essigsäure.

2. Durch Behandlung einer eisessigsauren Lsg. von Phenolphtaleïn mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure, wobei ein Dinitrophenolphtaleïn (F. 196°) gebildet wird, u. weitere Nitrierung des letzteren mit Salpeter- u. Schwefelsäure bei 20—30°.

3. Durch Behandlung von Phenolphtaleïn mit konz. Schwefelsäure bei 90—100° u. Nitrierung der entstandenen Phenolphtaleïnsulfosäure mit Salpeterschwefelsäure.

Das Tetranitrophenolphtaleïn schmilzt bei 244,5° u. ist schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Alkalisalze sind leicht lösliche, gelbe Farbstoffe, welche besonders zum Färben animalischer Faser geeignet sind. (Pbl. **11.** 511. DRP. 52 211. 3/9. 89.)

F. von Heyden, Nachfolger, Radebeul bei Dresden. *Trennung der beiden nach dem Patente 46 413 darstellbaren isomeren Dithiosalicylsäuren.* Die nach dem Hauptpatente darstellbare Dithiosalicylsäure ist ein Gemenge zweier Isomeren, welche sich leicht in Form ihrer Salze, z. B. der Natriumsalze, trennen lassen.

So fällt bei dem Fällen mit Kochsalz ein grofser Teil des schwerer löslichen Salzes der Dithiosalicylsäure I aus, während das Salz der Dithiosalicylsäure II nur wenig Salz I verunreinigt in Lsg. bleibt. Am vollständigsten gelingt die Trennung durch Behandlung des trockenen Natriumsalzes der rohen Dithiosalicylsäure mit kochendem Spiritus. Letzterer löst nur das auch in W. leichter lösliche dithiosalicylsaure Natrium II, während das schwerer l. Natriumsalz I als schwefelgelbes Pulver zurückbleibt. Die Mutterlauge ergiebt eingedampft das Salz als eine grauweifse Masse, welche im W. äufserst leicht löslich u. hygroskopisch ist. (Pbl. **11.** 506. DRP. 51 716. 14/8. 89. — Zus.-Pat. zu Nr. 46 413.)

C. Paal, Erlangen. *Darstellung von substituierten Dihydrochinazolinen.* Mit dem Namen „Chinazolin" bezeichnet Weddige (Jpr. [N. F.] **36.** 141) einen Körper von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\CH=N\end{matrix}$, Chinazolinderivate, welche sich von einem Dihydrochinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\CH_2-N\end{matrix}$, ableiten, entstehen durch Reduktion von o-Nitrobenzylformanilid, o-Nitrobenzylformotoluid etc. Es bildet sich intermediär das Amidoverb., die unter spontaner Wasserabspaltung das entsprechende Chinazolinderivat liefert nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2-N<\begin{matrix}COH\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2-N<\begin{matrix}COH\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + 2H_2O =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\CH_2-N.C_6H_5\end{matrix} + 3H_2O.$$

Diese Verbb. (Phenyl-, Tolyl-, Anisyl- u. Phenetyldihydrochinazolin) sollen Verwendung finden zu therapeutischen Zwecken. (Pbl. **11.** 506. DRP. 51 712. 23/8. 89.)

Notizen.

C. Feuerlein, *Über Farbholzextraktfabrikation.* (ChZ. **14.** 887.)

L. Schreiner, *Wertbestimmung der Farbholzextrakte.* (ChZ. **14.** 961—62.)

J. Wunder, *Zur Geschichte des Ultramarins.* (ChZ. **14.** 1119—23.)

A. Aigner, *Die Torflager von Edensee.* (Ö. **38.** 343—46.)

Schluſs der Redaktion: den 16. Sept. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 15. 8. Oktober.

Anorganische Chemie.

Guido Bodländer, *Ein Doppelsalz der Unterschwefelsäure.* Bei der Darst. von Rubidiumdithionat durch Umsetzung von Rubidiumsulfat mit Bariumdithionat im Überschufs erhielt Verf. ein Doppelsalz der Zus. $(S_2O_6)_2BaRb + H_2O$, feine, weifse, verfilzte Krystallnädelchen, welche beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust erleiden, bei höherer Temperatur SO_2 u. W. abgeben u. ein Gemenge von Rb_2SO_4 u. $BaSO_4$ hinterlassen. Unter dem Polarisationsmikroskop lösten sich die Krystallbüschel zu feinen Härchen auf, welche Doppelbrechung zeigten und parallel u. senkrecht zu ihrer Längsaxe auslöschten. Je nach der Zus. der Lsg., aus der sich das Doppelsalz ausscheidet, ist die Löslichkeit verschieden; das physikalische u. chemische Verhalten ist dagegen immer das gleiche. KOLBE (Jpr. [2.] **19**. 485) war es nicht gelungen, ein Doppelsalz der Unterschwefelsäure, ebensowenig wie saure Salze, Äthersäuren u. Aminsäuren, darzustellen und er faſste die Säure daher als einbasische auf. Die von SCHIFF und KRAUT beschriebenen Doppelsalze erwiesen sich als isomorphe Mischungen, und nur das von FOCK beschriebene Aluminiumammoniumdithionat, $Al_2(S_2O_6)_3(NH_4)_2S_2O_6 + 27H_2O$, scheint dem Vf. ein wirkliches Doppelsalz zu sein. — Es gelang nicht, aus dem Rb-Ba-Doppelsalz andere Doppelsalze der Unterschwefelsäure darzustellen. (ChZ. **14**. 1140—41.) HEFELMANN.

Henri Moissan, *Phosphoroxyfluorid.* Diese gasförmige Verb. hat Vf. früher dadurch erhalten, daſs er ein Gemisch von vier Volumteilen Phosphortrifluorid mit 2 Vol. Sauerstoff der Einw. des Induktionsfunkens unterwarf. Schneller erhält man die Verb. auf folgendem Wege, indem man in einem Metallapparate Phosphoroxychlorid auf wasserfreies Fluorzink einwirken läſst. Die Gasentwickelung beginnt in der Kälte und wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Es entsteht Chlorzink u. Phosphoroxyfluorid. Das Fluorzink erhält man durch Eindampfen von Zinkcarbonat mit HF u. Erhitzen des Prod. auf 300°. (BPar. [3.] **4**. 260—62.) SACHSSE.

Fr. Kobbe, *Über das Diffusionsvermögen der Kohlensäure in Bezug auf Kautschuk. Eine Beobachtung am Baur'schen Apparat.* Vf. stellte fest, daſs infolge des Diffusionsvermögens der CO_2 durch Kautschukschläuche ein Zurückgehen des Gasvolums im Meſsrohr des BAUR'schen Apparates stattfindet, nachdem die CO_2-Entwicklung aufgehört hat. Nach 1 Stunde betrug die Volumabnahme bis zu 6 ccm bei Anwendung eines Kautschukschlauches von 77 cm Länge, 8 mm Durchmesser u. 2 mm Wandstärke. Unter der Annahme, daſs keine atmosphärische Luft in den Schlauch eingedrungen war, berechnet sich die diffundierte Menge CO_2 für 1 qcm Kautschuk von 2 mm Dicke auf 0,003 ccm pro Stunde. Setzt man das Gas einem gewissen Drucke aus, so werden die Diffusionswerte noch höher. Vergleichende Verss. mit Luft und H ergaben, daſs diese Gase bedeutend weniger leicht diffundierten, daſs also gerade der CO_2 ein sehr groſses Diffusionsvermögen gegenüber Kautschuk zukommt. (Th. **14**. 297—98. Lüneburg. HEINTZEL's Lab.) HEFELMANN.

Eug. Obach, *Durchlässigkeit des Kautschuks für Kohlensäure.* Im Anschlusse an die Verss. von KOBBE (vgl. vorstehendes Ref.) teilt Vf. folgende Beobachtung mit: Bei einem KIPP'schen CO_2-Apparat war zwischen die unterste u. mittlere Kugel eine $1^1/_2$ mm dicke Scheibe aus unvulkanisiertem, braunem Kautschuk gelegt worden, um

das Herabfallen kleiner Marmorstückchen zu verhüten. Nachdem der Marmor nahezu aufgelöst war, zeigte sich auf der Gummischeibe in der Nähe des Randes eine abgeplattete, dünnwandige Blase von mehr als 2 cm Durchmesser und in der Mitte der Scheibe eine starke Anschwellung, ähnlich den Schwimmblasen der Fucaceen. Nach dem Herausnehmen und Abspülen der Scheibe trat Diffusion der CO_2 ein u. der Durchmesser der Blase ging innerhalb 20 Minuten von 21 auf 16 mm zurück. Die Gummischeibe war durch Zusammenpressen von zwei dünneren Blättern dargestellt worden, und die CO_2 in die durch mangelhafte Adhäsion gebildeten Luftschichten an einzelnen Stellen diffundiert. Vf. weist darauf hin, daſs das aufsergewöhnliche Diffusionsvermögen von CO_2 durch Kautschuk schon von MITCHELL und DRAPER und später von GRAHAM näher untersucht worden ist. (ChZ. **14**. 1142.)
HEFELMANN.

Robert Otto u. **Dietrich Drewes**, I. *Ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei.* Löst man 17 g, am besten durch Fällung einer Bleizuckerlsg. mit Salzsäure erhaltenen, trockenen Chlorbleies in heiſser konz. Chlormagnesiumlsg., am besten in 200 g sogenannter Endlauge (Endprod. der Chlorkaliumerzeugung aus Carnallit: 31—32% $MgCl_2$, 2,5—3% $MgSO_4$, 0,75—1,0% KCl) auf, so scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz $PbCl_2,2MgCl_2 + 13H_2O$ (wahrscheinlich tetragonale oder hexagonale Blättchen, glasglänzend, sehr hygroskopisch) aus. Durch W. wird das Doppelsalz sofort in Chlormagnesium und ungelöst bleibendes Chlorblei gespalten; trockener Schwefelwasserstoff verändert es nicht, feuchter dagegen schwärzt es schnell, eine Schwefelammoniumatmosphäre schwärzt es sofort. Das bei 200° getrocknete, wasserfreie Salz (grauweiſs-poröse Masse) erhitzt sich mit W. aufserordentlich stark. — Erwähnt sei, daſs eine konz. sd. Chlorcalciumlsg. ebenfalls Chlorblei auflöst und beim Erkalten Krystallblättchen von wahrscheinlich ähnlicher Zus. abscheidet. — In einer Anmerkung erwähnten Vff., daſs die in der chem. Fabrik Löderburg bei Staſsfurt aus Chlormagnesiumlauge dargestellte Salzsäure geringe Mengen Arsen enthält. (Ar. **228**. 495—98. 1/9. [16/8.] Braunschweig. Lab. f. synth. u pharm. Chemie d. techn. Hochschule.) WACHTER.

L. Pesci, *Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.* RAMMELSBERG war der Erste, der die sogen. MILLON'sche Base als das Hydroxyd eines zusammengesetzten Metalls Hg_2N ansah, welches er Mercuriammonium nannte. Derselbe beobachtete auch, daſs der schmelzbare, weiſse Präzipitat oder Mercuriodiammoniumchlorid, $(NH_2HgNH_2)Cl_2$, beim Erhitzen mit Kali drei Viertel seines Stickstoffes verliert u. Mercuriammoniumchlorid zurückläſst u. zog aus diesen u. ähnlichen Beobachtungen den Schluſs, daſs die Formel des schmelzbaren Präzipitats $Hg_2NCl.3H_4NCl$ und die des unschmelzbaren $Hg_2NCl.H_4NCl$ sei. Die Möglichkeit einer analogen Formulierung vieler anderer ammoniakalischen Quecksilberverbb. scheint indes RAMMELSBERG nicht erkannt zu haben, und es bleiben daher zahlreiche übrig, für welche man die alten verwickelten Formeln noch gelten läſst. Für viele derselben könnte man zwar theoretisch leicht eine Formel konstruieren, die sie als Doppelsalze von Mercuriammonium- u. Ammoniaksalzen erscheinen lassen, aber zur experimentellen Nachweisung dieser Thatsache eignet sich nur eine Rk., welche darauf beruht, daſs die Mercuriammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur von Chlor-, Brom- oder Jodammonium unter Freiwerden von Ammoniak zers. werden, u. zwar nach folgenden Gleichungen:

$$Hg_2NX + 3XNH_4 = 2HgX_2 + 4NH_3,$$
$$Hg_2NR' + 4XNH_4 = 2HgX_2 + NH_4R' + 4NH_3,$$
$$(Hg_2N)_2R'' + 8XNH_4 = 4HgX_2 + (NH_4)_2R'' + 8NH_3.$$

Auf jedes Radikal Hg_2N entstehen also vier Moleküle NH_3, deren Stickstoff zu einem Viertel aus diesem Radikal, zu drei Vierteln aus dem einwirkenden Ammoniaksalze stammt. Die Zers. geht ziemlich schnell mit Jodammonium, langsamer mit

Chlorammonium vor sich. Wegen seiner leichteren Zersetzbarkeit wurde von dem Jodammonium abgesehen u. dafür die Bromverb. angewandt. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man eine Mischung der Substanz mit einer gesättigten Lsg. von Bromammonium, welche man mit etwas Lackmustinktur gefärbt hat, und gleichzeitig eine Schale mit einem bestimmten Volum titrierter Oxalsäure unter eine Glocke u. läfst stehen. Sobald die Rk. vollendet ist, zeigt die Mischung Purpurfarbe, zum Zeichen, dafs alles Ammoniak in die Oxalsäure abgedunstet ist, die dann zurücktitriert wird. Ein Viertel des gefundenen N wird auf Hg_2N umgerechnet.

In GMELIN'S Handbuch (1875 III. 846) werden folgende *Doppelnitrate von Mercuriammonium und Ammoniak* beschrieben:

a) $NH_2(HgOHgOHg)O.NO_2$,
b) $NH_2(HgOHg)O.NO_2$,
c) $NH_2(HgOHg)O.NO_2,NH_2Hg.ONO_2$,
d) $2(NHg[HgOHgOHg]O.NO_2)HgO_2(NO_2)_2$,
e) $2NH_3.2HgO.N_2O_5$,
f) $NH_2(HgOHg)O.NO_2,2NH_4.O.NO_2.H_2O$.

Die Verb. a konnte Vf. nicht erhalten, nach der angegebenen Vorschrift entstand e. Die Verb. b ist nach den Bestimmungen des Vf's. $Hg_2N.NO_3$, also einfach Mercuriammoniumnitrat. Die Verb. c ist ein Doppelsalz von Mercuriammonium u. von Ammoniumnitrat, $3(Hg_2NNO_3).NH_4.NO_3.2H_2O$. Die Verb. d konnte ebenfalls nach der in dem Lehrbuche angegebenen Darstellungsweise nicht erhalten werden. Die Formel der Verb. e ist nach dem Verf. ein anderes Doppelsalz zwischen beiden Nitraten, nämlich $Hg_2N.NO_3.NH_4.NO_3.H_2O$, während f, das dritte Doppelsalz, $Hg_2NNO_3.2(NH_4NO_3).2H_2O$ ist. Die Formeln der letztgenannten Doppelsalze werden auch noch dadurch bestätigt, dafs sie sich durch sd. W. in ihre beiden Komponenten zerlegen lassen. Aufser den genannten Verbindungen erhielt Vf. noch das Doppelsalz $Hg_2NNO_3.3(NH_4NO_3)$, so dafs sich die ammoniakalischen Quecksilbersalze dieser Gruppe auf fünf reduzieren.

Von *Doppelsulfaten von Mercuriammonium und Ammonium* werden angeführt:

h) $2NH_3.3HgO.SO_3$. l) $3([NH_2.HgOHg]_2O_2SO_2).(NH_2Hg).O_2SO_2$.
i) $2NH_3.2HgO.SO_3$, m) $NH_2(HgOHgOHg)O$ SO_2
j) $2NH_3.HgO.SO_3$, $NH_2(HgOHg)O$ SO_2
k) $2NH_3.HgO.SO_3.H_2O$.

Die Salze h, i u. j wurden von MILLON erhalten. Vf. erhielt nach dessen Vorschriften nur das Mercuriammoniumsulfat, $(Hg_2N)_2SO_4.2H_2O$, sonst nur unbestimmte Prodd. Die Verb. k wird nach dem Verf. zu $(Hg_2N)_2SO_4.3(NH_4)_2SO_4.4H_2O$. Diese Formel wird noch dadurch bestätigt, dafs die Verbindung bei Behandlung mit k. Wasser den gröfsten Teil ihres Ammoniumsulfats verliert u. in l. mit der Formel $7(Hg_2N)_2SO_4.(NH_4)_2SO_4.12H_2O$ übergeht. Die Verb. m endlich konnte nicht erhalten werden, unter den Bedingungen des Vers. entstand nur Mercuriammoniumsulfat. Als neu beschreibt Verf. endlich noch das Doppelsalz $5(Hg_2N)_2SO_4.14(NH_4)_2SO_4.16H_2O$. Die ammoniakalischen Verbb. des Quecksilbersulfats sind also nur Verbb. von Mercuriammonium- mit Ammoniumsulfat in molekularen Verhältnissen.

Aufser dem Oxydimercuriammoniumjodid, $NH_2(HgOHg)J$, welches nach RAMMELSBERG Mercuriammoniumjodidhydrat, $Hg_2NJ.H_2O$, ist, wurden noch beschrieben:

o) NH_2HgJ_2 und p) $2NH_3.HgJ_2$.

Abweichend hiervon gelangt Verf. für o zu der Formel $3Hg_2NJ.4HgJ_2.8NH_4J$, während für p die Formel $Hg_2NJ.3NH_4J$ aufgestellt wird. (Gz. **20**. 485—504. 1/8.)

SACHSSE.

Organische Chemie.

H. Malbot, *Diisobutylaminäthyloxalat*. Vf. wollte Diisobutylamin in Form des Dioxalats reinigen u. bediente sich dazu einer alkohol. Lsg. von Oxalsäure. Das ge-

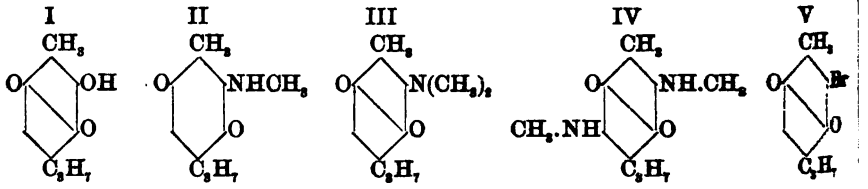
suchte Dioxalat, $C_2H_2O_4.N(C_4H_9)_2H$, krystallisierte leicht aus der Lsg., aber die Mutterlaugen der Krystalle gaben beim Eindampfen noch Krystalle von anderen Eigenschaften, welche sich als Diisobutylaminäthyloxalat, $C_2H(C_2H_5)O_4.N(C_4H_9)_2H$, erwiesen. Durch längeres Kochen mit W. am Rückflußkühler verwandelt sich die Substanz in Diisobutylamindioxalat. (BPar. [3.] **4**. 253—54.) SACHSE.

Pietro Biginelli, *Einwirkung von Methylchloroform auf Phenol bei Gegenwart von Kali und Natron.* Der Zweck der Unters. war zunächst, die Rk., durch welche man mittels Einw. von Chlf. auf Phenol bei Ggw. von Kali Oxyaldehyde erhält, in der Weise zu verallgemeinern, daß Oxyketone entstehen und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5OH + R{-}CCl_3 + 4KOH = C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\CO{-}R\end{matrix} + 3KCl + 3H_2O.$$

Die Verss., bei welchen zunächst Methylchloroform angewandt wurde, lieferten indes nicht das erwartete Prod., sondern eine krystallisierende, in Ä. sll. Substanz, welche bei 95—96° schm. u. die Zus. $C_{14}H_{12}O_2$ besaß. Dieselbe war in KOH unl. u. verband sich nicht mit Phenylhydrazin, wonach sie keine Ketongruppe enthalten kann. Vf. hält die Verb. für Diphenyläthylidenäther: $\begin{matrix}C_6H_5.O\\C_6H_5.O\end{matrix}{>}C{=}CH_2$. Die folgenden Thatsachen bestätigen diese Anschauung. Behandelt man die alkohol. Lsg. der Verb. mit Bromwasser, so erhält man ohne Entwickelung von HBr eine in Blättchen krystallisierende u. bei 125° schm. Verb., welche die Formel $C_{14}H_{12}Br_2O_2$ hat u. welche also durch Addition von 2 At. Brom unter Auflsg. der doppelten Kohlenstoffbindung entstanden ist. Neben dem Diphenyläthylidenäther bildet sich bei obiger Rk. noch eine Fl., welche sich mit Wasserdämpfen destillieren ließ u. über Schwefelsäure getrocknet die Formel $C_8H_8O_2$ ergab, welche dem Orthooxyacetophenon entspricht. Es gelang indes nicht, eine Verb. dieser Substanz mit Phenylhydrazin oder mit Hydroxylamin zu erhalten. Bei Behandlung derselben in methylalkoh. Lsg. mit Na-Amalgam erhielt Vf. einen stark nach Rosenöl riechenden, in glänzenden Blättchen krystallisierenden Rückstand. (ACF. **12**. 65—68.) SACHSE.

G. Mazzara, *Konstitution der Thymochinon- und β-Oxythymochinonderivate. VIII. Mitteilung* (vergl. **90**. I. 1021; **90**. II. 53. 99. 550). Durch die Einw. von Methyl- u. Dimethylamin auf Bromthymochinon sind von ZINKE u. WULFING u. von SCHULTZ das Methylamidothymochinon und Dimethylamidothymochinon dargestellt worden. Beide Verbb., welche durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure α-Oxythymochinon (I) liefern, können nur die Konstitutionsformeln II u. III haben, während das Dimethylamidochinon als sechsfach substituiertes Prod. augenscheinlich der Formel IV entspricht. Betrachtet man die Formeln der beiden ersten Derivate wie ihre Darst., so findet man, daß diese Verbb. eine vollständige Analogie mit dem Bromthymochinon haben, welches die Formel V hat und welches man durch direkte

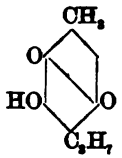


Einw. von Bromwasserstoffsäure auf Thymochinon erhalten kann. Dieser Vergleich führt zu dem Schlusse, daß die Amine sich wie die Halogenwasserstoffsäure verhalten und mit ihrem Rückstand den dem Methyl benachbarten Wasserstoff substituieren. KEHRMANN, welcher diese Formel des Bromthymochinons bestätigt, erklärt die o-Stellung des Halogens mit bezug auf das Methyl dadurch, daß das Methyl wegen

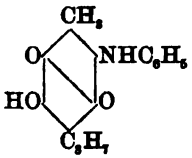
seiner geringeren Molekulargröfse ein geringeres Hindernis für den Austausch des benachbarten Wasserstoffes durch das Halogen bildet und weil das Methyl als die positivere Molekülgruppe eine stärkere Anziehung auf das Halogen ausübt als die Propylgruppe. Der stärkeren Positivität, welche hier KEHRMANN für das Methyl im Vergleich zum Propyl in Anspruch nimmt, wird aber widersprochen, wenn derselbe andererseits sagt, dafs auch bei den Alkylresten die Negativität vom Methyl zum Äthyl, Propyl etc. hin abnimmt, u. dafs also die gröfseren Alkoholradikale positiver sind, wie Methyl.

In einer früheren Mitteilung hat Vf. das *β-Oxythymochinon* (I) beschrieben. Um diese Verb. besser zu charakterisieren, hat er jetzt das *Anilido-β-Oxythymochinon* (II) und das Toluido-β-Oxythymochinon (III) dargestellt:

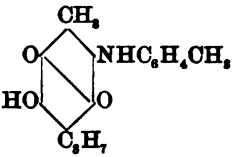
I



II



III

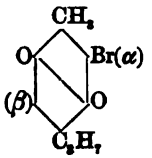


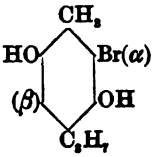
Man erhält beide Verbb. durch Kochen der alkoh. Lsg. des β-Oxythymochinons mit Anilin oder Toluidin, Fällen mit W. u. Umkrystallisieren des Prod. aus A. Das Anilidoderivat krystallisiert in kleinen, intensiv blauen Nädelchen, welche sich in Alkalihydraten mit violetter Färbung l. Die Substanz schm. bei 185—187°, also ca. 50° höher als das Isomere. Das Toluidoderivat bildet ebenfalls blaue Täfelchen, welche bei 196—197° schm., demnach ca. 30° höher als das Isomere.

Betrachtet man die Differenzen, welche die F. der Anilin- und Toluidinderivate der Oxythymochinone darbieten, so findet man, dafs sie in Beziehung zu denjenigen der Tetra- u. Pentaderivate des Thymols u. Carvacrols stehen. So beobachtet man beim Übergange von Nitrothymol zum Dinitrothymol eine Erniedrigung des F., u. ebenso eine Erniedrigung beim Übergange des aus dem Thymol hervorgehendsn Oxythymols in die Anilido- und Toluidoderivate. Umgekehrt tritt eine Erhöhung des F. ein, wenn Nitrocarvacrol in Dinitrocarvacrol übergeht, und eine Erhöhung, wenn das aus dem Carvacrol stammende Oxythymochinon die Anilido- oder Toluidoderivate bildet:

Nitrothymol	137°	β-Nitrocarvacrol	78°
Dinitrothymol	55°	Dinitrocarvacrol	117°
α-Oxythymochinon . . .	166—167°	β-Oxythymochinon	182—183°
Anilido-α-Oxythymochinon	135°	Anilido-β-Oxythymochinon .	185°
Toluido-α-Oxythymochinon	165°	Toluido-β-Oxythymochinon .	196°

Aus dem, was in dieser und der früheren Mitteilung des Vf's. gesagt ist, geht hervor, dafs die Konstitutionsformeln der Chlor- u. Bromderivate des Thymochinons, welche SCHNITER (87. 850) aus der irrtümlichen Konstitutionsformel des bei 48° schm. Bromchinons abgeleitet hat, in folgender Weise modifiziert werden müssen: das β-Bromthymochinon u. das β-Bromhydrothymochinon müssen als α-Derivate angesehen werden und entsprechen den Formeln:

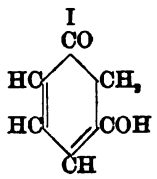


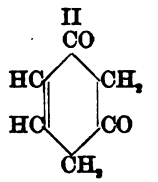


Das β-Chlorthymochinon, das β-Chlor-α-bromthymochinon und das β-Chlor-α-

brömhydrothymochinon müssen, ihre Reinheit vorausgesetzt, als Umwandlungsprodd. der entsprechenden α-Derivate angesehen werden. (Gz. **20**. 481—85. 1/8.) SACHSSE.

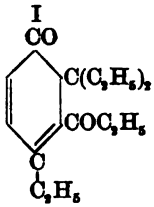
J. Herzig u. **S. Zeisel**, *Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen.* (5. u. 6. Mitteilung.) a) *Die Äthylierung des Resorcins:* In Analogie zu dem Verhalten des Phloroglucins gegenüber dem Eintritt von Alkoholradikalen (**88**. 892. 1503), wobei dieses aus der tertiären Form in die bisekundäre u. sekundäre Form übergeht u. so zu den entsprechenden homologen Triketonen, resp. homologen Diketophenolen und den Äthern der letzteren alkyliert wird, konnten im allgemeinen bei der Alkylierung mehratomiger Phenole, welche mindestens zwei ihrer Hydroxyle in der Metastellung enthalten, ähnliche Umlagerungen auftreten. Resorcin z. B. konnte zu dem Ketophenol (sekundär-tertiäres Resorcin) I, und zu einem Diketon (sekundäres Resorcin) II, umgewandelt werden:

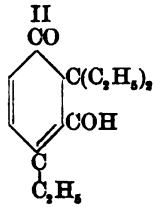


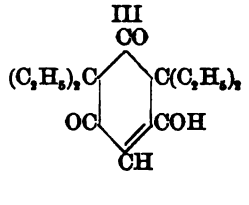


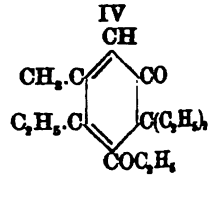
Die Fixierung des Resorcins in diesen Formen erscheint mehr als zweifelhaft, da nach Aufhebung der zur Umlagerung günstigen Umstände (alkal. Rk. einer Phenollsg.) infolge der außerordentlichen Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffatoms der rückläufige Bindungswechsel eintreten wird. In Übereinstimmung mit diesen Annahmen erhielten Vff. bei der Einw. (Erhitzen bis zur Neutralität), eines sehr großen Überschusses von Kaliumhydroxyd (zweimal 204 g) und Jodäthyl (zweimal 567 g) auf Resorcin (100 g gelöst in 1 l absol. A.) folgende Prodd.: 1. *Resorcindiäthyläther*, $C_6H_4(OC_2H_5)_2$ (F. 12,4°, K. 234,4—235,2° (korr.) bei 0° u. 756 mm Druck, farblose, schiefe Prismen; eine Eg.-Lsg., mit KNO_2 versetzt, wird durch konz. HCl smaragdgrün); die Krystalle wurden durch Ausfrieren gewonnen. — Bromderivate: a) α-Dibromverb., $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$ (F. 100—101°, farblose Prismen, wl. in W., l. in Eg.), b) β-Dibromverb., $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$ (F. 75—77°, farblose Nädelchen aus verd. Eg., etwas leichter l. als die α-Verb.; 2. ein Gemenge der *Triäthylresorcine* (K. 141 bis 143° bei 19 mm und K. 145—148° bei 23 mm), welche, soweit nur Unterschiede in der Zahl der Äthoxylgruppen in betracht kommen, die Formeln $C_6H_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ u. $C_6H_3(C_2H_5)_2(OC_2H_5)O$ besitzen, während die noch mögliche Formel $C_6H_3(C_2H_5)_3O_2$ wegen der Veränderlichkeit der Verbb. durch kochende Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) ausgeschlossen ist; 3. *sek.-tert. Triäthylresorcinmonoäthyläther*, $C_6H_2(C_2H_5)_2(OC_2H_5)O$, I (K. 160—165° bei 14 mm (unkorr.), hellgelbes, dickliches Öl, mischbar in jedem Verhältnis mit A., Ä., Eg., Chlf., CS_2), liefert mit Halogenwasserstoffsäuren unter Abspaltung von einem Äthyl das *sek.-tert. Triäthylresorcin*, II (F. 183—185°, weiße Nadeln, ll. in Kalilauge, A., PAe., Ä.).

Als einatomiges Phenol neutralisiert die Verb. II ein Mol. Alkali u. tauscht ein At. Wasserstoff gegen Acetyl unter Bildung von *sek.-tert. Acetyltriäthylresorcin*, $C_6H(C_2H_5)_2O(OC_2H_3O)$ (F. 63—65°, monosymmetrische, säulenförmige Krystalle aus PAe.).









Obige Formeln beruhen auf der Voraussetzung, daß das Resorcin in seiner vollständig umgelagerten (sekundären) Form äthyliert wird, was sich u. a. aus der

Konstitution des analog entstandenen Tetraäthylphloroglucins (III) und den bei der Bildung gemachten Erfahrungen ergiebt, so daſs man annehmen muſs, daſs in diesem Falle auch das exocarbonyle Methylen des sekundären Resorcins — wenigstens in bezug auf ein Wasserstoffatom — reaktionsfähig ist. — b) *Die Äthylierung des symmetrischen m-Orcins*: PELIZZARI erhielt beim Erhitzen wasserfreien Orcins (1 Mol.) mit KOH (ca. 3 Mol.) in 30%iger alkoh. Lsg. u. Jodäthyl (etwas mehr als 3 Mol.) einen Körper der Formel $C_7H_5(C_2H_5)_2O(OC_2H_5)$ (K. 263—270°), so daſs die Existenz des LUYNES-LIONET'schen Triäthylorcins bestätigt erscheint. Bei Anwendung eines groſsen Überschusses von Kali und Jodäthyl erhielten Vff. bei der gleichen Rk. folgende Produkte: 1. *Orcindiäthyläther*, $C_7H_6(OC_2H_5)_2$ (F. 16—16,5°, K. 250,9—251,9° bei 0° und 747,5 mm, weiſse Nädelchen, resp. schwach gelbliches Öl, unl. in W., ll. in A., Ä. etc.), als feste Verb. durch fraktioniertes Ausfrieren ausgeschieden; liefert mit Brom den Dibromorcindiäthyläther, $C_7H_4Br_2(OC_2H_5)_2$ (F. 142—144°, weiſse Nadeln, ll. in h. A.). 2. Ein Gemisch von wahrscheinlich $C_7H_4(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ und $C_7H_4(C_2H_5)_2O(OC_2H_5)$ (K. 165—170° bei 20 mm). 3. *Sek.-tert. Triäthylorcinmonoäthyläther* (IV) (K. 175—180° bei 20 mm), für welches Vff. aus Analogiegründen eine dem Tetraäthylresorcin entsprechende Konstitutionsformel mit Vorbehalt aufstellen. Derselbe wird durch Salzsäure in das *sek.-tert. Triäthylorcin*, $C_7H_4(C_2H_5)_2O(OH)$ (F. 192—193°, farblose Nadeln, unl. in W., ll. in Ä., l. in A.) übergeführt, welch letzteres 1 Mol. NaOH neutralisiert und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat das *sek.-tert. Triäthylorcinmonacetat*, $C_7H_4(C_2H_5)_2O(OC_2H_3O)$ (F. 71—73°, farblose, monosymmetrische, säulenförmige Krystalle aus h. PAe.) liefert. — 4. Zwei weitere flüchtigere Substanzen, von welchen die eine gleichfalls die Zus. eines Tetraäthylorcins besitzt, müssen noch weiter untersucht werden. (MCh. **11**. 291 bis 322. 16/8. [10/7.].) WACHTER.

Philippe A. Guye, *Fluorenhydrüre*. Die Produkte der Hydrogenation des Fluorens wurden zuerst von BERTHELOT u. BARBIER, später (**89**. I. 585) auch von LIEBERMANN und SPIEGEL unters. Als Ergänzung zu diesen bezweckt die Unters. des Vf's. die Darst. von Fluorenhydrüren, welche weniger reich an Wasserstoff sind, als die bisher bekannten. Erhitzt man 7—8 Stunden lang Fluoren mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 250—260° (Verhältnisse: 3,6 g $C_{13}H_{10}$, 3 g P, 8,5 bis 9 g HJ-Lsg., D. 1,7), so bildet sich eine Fl., aus welcher sich durch fraktionierte Destillation, unter Zusatz von etwas Na, um die letzten Spuren von Jod zurückzuhalten, mehrere Verbb. gewinnen lassen. Das angewandte Fluoren schm. richtig bei 112°, enthielt aber trotzdem etwas Phenanthren. Die gewonnenen Produkte waren: 1. Ein bei 254—256° sd. KW-stoff $C_{13}H_{10}.H_{10}$, leichter als W., ll. in Ä. u. Bzl., mit einem durchdringenden Geruche nach Diphenylmethan, mit geringer violetter Fluoreszenz, noch flüssig bei —15°, erstarrend zu einer weiſsen krystallinischen M. bei —73°. Dieser KW-stoff oxydiert sich an der Luft, indes viel weniger leicht als die Hydrüre des Naphtalins. 2. Ein bei 272—275° sd. KW-stoff $C_{13}H_{10}.H_8$, dem vorigen sehr ähnlich, DD. 5,9 (ber. 6,0). 3. Ein bei 290° sd. KW-stoff, welcher das Oktohydrür des Phenanthrens $C_{14}H_{10}.H_8$ war. Derselbe stammt aus der oben erwähnten Verunreinigung des angewandten Fluorens. Letzteres wird unter den vorhandenen Bedingungen nur in ein Gemisch des Deka- u. des Oktohydrürs umgewandelt. (BPar. [3.] **4**. 266—68.) SACHSSE.

Pietro Biginelli, *Saligeninoxyessigsäure*. Zur Darst. dieser Substanz lieſs Vf. Saligenin auf Monochloressigsäure bei Ggw. von Natron einwirken. Das Gemenge wurde zuerst auf dem Wasserbade, dann über der direkten Flamme erhitzt. Die erhaltene feste M. wurde in wenig W. gelöst u. mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure behandelt, um alle Säure in Freiheit zu setzen. Dieselbe wurde aus W. umkrystallisiert, in glänzend weiſsen u. bei 120° schm. Blättchen erhalten. Die

Formel war die der Saligeninoxyessigsäure, $C_9H_{10}O_4$ = O.CH$_2$.COOH.C$_6$H$_4$.CH$_2$OH. Das K- u. Na-Salz der Säure werden durch Bleiacetat, Chlorcalcium u. Silbernitrat, aber nicht mit Chlorbarium gefällt. Das Blei- u. Kalksalz sind pulverförmig, das Silbersalz, $C_9H_9O_4Ag + 2H_2O$, krystallisiert mit 2 Mol. W., von welchen das eine leicht weggeht, während das zweite nur schwierig entweicht. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl erhält man einen festen Äther, $C_{19}H_{20}O_7$, dessen Konstitutionsformel sich

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_2.COO—CH_2.C_6H_4—OCH_2.COO.CH_3\\CH_2OH\end{cases}$$

schreiben läßt. Erhitzt man die Saligeninoxyessigsäure im trockenen Luftstrom auf 100—108°, so verliert sie ein Molekül W. u. verwandelt sich in eine karamelartige, bei 140° schm. M., $C_9H_8O_3$, oder vielleicht $C_{18}H_{16}O_6$. Diese Verb. ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. u. l. sich nur in Natron oder Kali. Die Konstitutionsformel dieser Verb., sowie des obigen Ä. soll noch festgestellt werden. (ACF. **12**. 69—72.) SACHSSE.

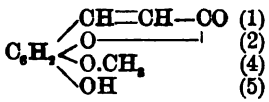
E. Kauder, *Über seltene Opiumbasen, sowie das Tritopin, ein neues Opiumalkaloid.* Bei Untersuchung großer Quantitäten von Mutterlaugen, welche bei der Verarbeitung des Opiums auf Morphium etc. im Fabrikbetriebe erhalten wurden, auf die darin enthaltenen seltenen Alkaloide gelang es Vf., elf krystallisierende Alkaloide abzuscheiden, nämlich: Morphin, Codeïn, Narceïn, Narkotin, Papaverin, Thebain, Cryptopin, Laudanin, Protopin, Laudanosin u. Tritopin. Die ersten sechs, in verhältnismäßig größeren Mengen vorhandenen Körper wurden zunächst nach bekannten Methoden abgeschieden, dann das *Cryptopin* (kleine, durchsichtige Rhomboeder, PTr III. N. 899. 250) als salzsaures Salz entfernt, hierauf die mit W. verdünnte Lauge in NaOH-haltiges warmes W. eingetragen u. das ausgeschiedene dunkle Harz (nach HESSE N genannt) von der alkalischen Lsg. getrennt. Letztere lieferte Narkotin u. große Mengen von *Laudanin* (Zirkular von E. MERCK, Jan. 1890. 45), welches als saures Oxalat gereinigt wurde. Das Laudanin stellt sich, da es sich methylieren läßt, dem Morphium direkt an die Seite, u. ist der Methyläther ein neues, dem Laudanosin nicht identisches Alkaloid. Aus dem dunklen harzigen Nd. N wurden durch abwechselnde Darst. der Jodide u. sauren Oxalate gewonnen: a. *Protopin* (F. 207°, undurchsichtige, kugelige Warzen; Zirkular von E. MERCK, Jan. 1890. 54), dessen Dioxalat aus harten, körnigen Krystallen besteht, ferner b. eine neue Base, *Tritopin*, $C_{42}H_{54}N_2O_7$ (F. 182°, durchsichtige Prismen aus A., resp. nadelartige Blättchen aus A., ll. in Chlf., wl. in Ä.), u. ferner c. *Laudanosin* (F. 89°, weiße, meist zu Rosetten gruppierte Nädelchen aus PAe., ll. in A. u. Ä.; Rk. mit konz. H_2SO_4; zunächst farblos, beim Zerdrücken rosa, beim Erwärmen schwach grün, beim Verdampfen der Schwefelsäure dunkelviolett mit schmutzig rötlichem Stiche; beim Verd. mit W. Wechsel nach rotbraun.) Das Tritopin ist eine starke, zweisäurige Base, welche Mineralsäuren neutralisiert u. meist in W. u. A. ll. Salze liefert. 1. *Salzsaures Tritopinplatinchlorid*, $C_{42}H_{54}N_2O_7.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$, gelbe Flocken; HJ-*Salz*, $C_{42}H_{54}N_2O_7.2HJ + 4H_2O$, Prismen; *saures oxalsaures Salz*, $C_{42}H_{54}N_2O_7.2C_2H_2O_4 + 4H_2O$, feine, seidenartig verfilzte, in W. sehr ll. Nädelchen. Es werden durch vorliegende Arbeit die Resultate HESSE's (A. **153**. 47. Supplbd. 8. 261) insoweit bestätigt, resp. erweitert. Codamin u. Hydrocotarnin (krystallisierende starke Basen nach HESSE) scheinen in den vom Vf. verarbeiteten Opiumrückständen nicht zugegen gewesen sein, während sich Lanthopin als schwache Base u. Mekonidin (nicht krystallisierend) infolge der Art der Operationen der Auffindung entziehen konnten. Schließlich sei erwähnt, daß das Verhältnis der seltenen Basen untereinander kein konstantes ist, u. daß in manchen Opiumsorten gewisse Stoffe nur minimal vorhanden sein können, resp. vielleicht ganz fehlen. Nimmt man die

Menge an Laudanosin = 1 an, so ergab sich bei einer Aufarbeitung für Tritopin 2, Protopin 3,5, Laudanin 20 u. Cryptopin 70. (Ar. **228**. 419—31. 1/9. [18/7.] Darmstadt. Lab. v. E. MERCK.) WACHTER.

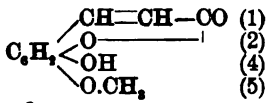
Ernst Schmidt, *Über die Bestandteile der Wurzel von Scopolia atropoïdes.* 2. Mitteil.). Im weiteren Verfolge der SIEBERT'schen Unterss. (**88**. 549. 584; **89**. II. 579; **90**. I. 651) über die Bestandteile der Wurzel von Scopolia atropoïdes (nach DUNSTAN **90**. I. 440 Scopolia carniolica), erhielt Vf. folgende Resultate: 1. *Mydriatica.* Als hauptsächlich mydriatisch wirkender Bestandteil wurde ebenfalls nur *Hyoscyamin* isoliert. *Atropin* fand sich nur in sehr geringer Menge; ebenso *Hyoscin* (Hyoscingoldchlorid, $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + AuCl_3$, F. 198—199° unter starkem Aufschäumen, gelbe Nadeln.) Das dem Vf. von C. J. BENDER übermittelte krystallisierte Hyoscin scheint eine andere Base zu sein u. wird hinsichtlich der hierüber bis jetzt gewonnenen Resultate auf (**90**. I. 908) verwiesen. 2. Das sowohl in der Scopolia japonica, als auch der Atropa Belladonna u. als Spaltungsprod. noch in vielen Solanaceen vorkommende *Scopoletin* (F. 199—200°) erwies sich als *Methyläsculetin*, $C_9H_5(CH_3)O_4$, indem durch F. SCHMIDT das Vorhandensein einer Methoxylgruppe, (OCH_3), festgestellt u. die Überführung von Scopoletin in Äsculetin durch Einw. von Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$C_9H_5O_3.O.CH_3 + HJ = CH_3J + C_9H_5O_3.OH$$

bewirkt wurde. Außer diesem Methyläsculetin (F. 199—200°) ist noch ein von TIEMANN u. WILL durch direkte Methylierung von Äsculetin dargestelltes Isomeres (F. 184°) bekannt, welche beide demnach als α- u. β-Verbb. oder als α- u. β-Methyldioxycumarin angesehen werden können:



α-Methyldioxycumarin



β-Methyldioxycumarin,

wobei aber noch dahingestellt bleibt, welches von den beiden bekannten Körpern die α-, resp. β-Verb. ist. 3. Das wohl in allen pflanzlichen Fetten in geringer Menge vorkommende *Phytosterin* (F. 133—134°), ein cholesterinartiger Körper, wurde vom Vf. auch in den Fetten der Wurzeln von Scopolia japonica, Scopolia atropoïdes u. von Atropa Belladonna gefunden. (Ar. **228**. 435—41. 1/9. [12/2.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Caralampi Kora-Stojanow, *Über die Alkaloide des Delphinium Staphisagriae.* Aus den Stephanskörnern, den Samen von Delphinium Staphisagriae wurde das *Delphinin* in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen dargestellt. Es ist ll. in Bzl., Chlf., Ä., absol. A., schwerer l. in gewöhnlichem A., PAe., W. Farbenrk. giebt es in reinem Zustande, entgegen den früheren Angaben, nicht. Die Zus. ist $C_{31}H_{49}NO_7$. Das Verhalten gegen die Alkaloidgruppenreagentien wird im einzelnen beschrieben. Auch das zweite Alkaloid der Stephanskörner, das *Delphisin*, giebt keine Farbenreaktionen. Es krystallisiert rhombisch und hat dieselbe Zus. wie das Delphinin; in Bzl., Chlf., Ä., A. ist es ll., in W. fast unl. Ein drittes Alkaloid, das *Delphinoidin*, ist amorph, in W. wl., in verd. Säuren, Chlf., A., PAe, Ä., Weingeist ll. In konz. H_2SO_4 l. es sich mit rotbrauner Farbe und smaragdgrüner Fluoreszenz, war es mit Zuckersirup gemischt, so tritt grünlichbraune Färbung auf, die in schmutzigbraun übergeht. Äpfelsäure und konz. H_2SO_4 färben es rotorange mit grüner Fluoreszenz, FRÖHDE's Reagens l. es mit dunkel kirschroter Farbe. Wird eine Lsg. in konz. H_2SO_4 mit Bromwasser versetzt, so tritt schwach violette Färbung ein, die bald in gelb übergeht.

Die drei genannten Alkaloide konnten aus den ursprünglichen Auszügen durch A. isoliert werden; es blieb noch ein nur durch Chlf. ausziehbarer Anteil zurück, der früher als Staphysagrin beschrieben wurde, der aber ein Gemenge mehrerer amorpher Basen ist und die Farbenreaktionen des Delphinoidins giebt. Die tödliche Gabe der Alkaloide auf 1 k Körpergewicht von Katzen oder Hunden ist für Delphinin 1,5 mg, für Delphisin 0,7 mg für Delphinoidin 5 mg, während sie für Akonitin nur 0,1—0,2 mg beträgt. (Inaug. Diss. Dorpat 1889; SchW. **28**. 287—89.) BODLÄNDER.

Karl Zulkowski u. **Karl Peters**, *Über das Orceïn*. Über die Natur des Orceïns, des aus verschiedenen Färbeflechten hergestellten roten Farbstoffes, ist sehr wenig bekannt. Die drei hauptsächlichsten orceïnhaltigen Farbmaterialien: Orseille, Cudbear u. Persio, erhält man, indem die Flechten als Ganzes oder ein mit Kalk oder Ammoniak gewonnener Auszug der Einw. von Ammoniak u. Luft ausgesetzt werden, als violettes Farbmaterial, welches als Teig, Fl. oder trocken in den Handel kommt. Diese Präparate enthalten nach Vff. vorzugsweise violette u. blaue Ammoniakverbb. mehrerer, im freien Zustande amarantroter, resp. zwiebelroter u. orangegelber Farbstoffe, so daſs die Färbungen durch Säuren verändert werden. Ein in Frankreich (1857) erzeugter säureechter Flechtenfarbstoff, „französischer Purpur", wird durch Fällung der ammoniakalischen Lsg. mit Salzsäure, resp. als Kalk- oder Thonerdelack durch Zusatz von Chlorcalcium oder Alaun zur ammoniak. Fl. gewonnen. Über die Entstehung des Orceïns aus dem Orcin, dem farbstoffbildenden Bestandteile der Färbeflechten, haben u. a. ROBIQUET, DUMAS, KANE, GERHARDT, SCHÜTZENBERGER, LIEBERMANN gearbeitet, u. fand LIEBERMANN, daſs bei Einw. von NH_3 u. Luft auf Orcin zwei Farbstoffe der Zus. $C_{14}H_{13}NO_4$ u. $C_{14}H_{12}N_2O_5$ (kantharidenglänzend, amorph) gebildet werden, deren genaue Trennung aber nicht gelang. Setzt man nach den Vffn. ein Gemenge von reinem, künstlich erzeugtem Orcin (50 g gelöst in 500 ccm W.) u. 150 ccm Salmiakgeist in einem geräumigen Kolben der Luft (frei von CO_2) aus, entfernt von dem gebildeten Farbstoffbrei das Ammoniak durch Absaugen, setzt Salzsäure (kleiner Überschuſs) hinzu u. behandelt den Rohfarbstoff zunächst mit Ä. (8 Tage), dann mit sd. Weingeist, so erhält man: 1. als Hauptprod. eine weingeistige Lsg. von *Orceïn*, $C_{28}H_{24}N_2O_7$ (braunes, krystall. Pulver, resp. spieſsige Krystalle, granatrot im durchfallenden Lichte, bronzeglänzend, unl. in W., Ä., Bzl.; l. in Aceton, Weingeist, Essigsäure), färbt Schafwolle amarantrot; gehört wahrscheinlich in die Klasse der Azine mit der Gruppe $\langle \overset{N}{\underset{N}{\rangle}}$; Färbekraft 150 bis 200 mal so groſs, wie die des Orseïlleextraktes. 2. Eine äther. Lsg. eines *gelben Orceïnfarbstoffes*, $C_{21}H_{19}NO_6$ (braunes, krystallin. Pulver mit grünem Metallglanze, tief goldgelbe Prismen, l. in h. W., Ä., A.); die weingeistige Lösung wird durch Ammoniak oder ätzende Alkalien violett gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst prachtvoll violett. Das eine Atom hält wahrscheinlich die Orcinreste zusammen. 3. Als Rückstand einen in Weingeist unl., lackmusartigen amorphen Körper, der aus einer alkal. Lsg. durch Säuren in braunroten Flöckchen gefällt wird u. trocken grünen Metallglanz zeigt. Die Zus. ist noch nicht ermittelt. Bei Einw. von Ammoniak u. Wasserstoffhyperoxyd auf Orcin bilden sich dieselben Farbstoffe in ebensoviel Stunden, wie bei NH_3 u. Luft in Tagen. Schlieſslich wurde festgestellt, daſs Resorcin unter gleichen Bedingungen keinen brauchbaren orceïnartigen Farbstoff liefert, daſs aber wohl ein solcher bei Kombination von Resorcin mit Orcin u. Einw. von Salmiakgeist und Wasserstoffhyperoxyd auf das Gemenge gebildet wird. Das so erhaltene *Resorceïn*, $C_{26}H_{20}N_2O_7$ (bronzeglänzend, krystallin., l. in Weingeist mit Fuchsinfarbe, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe), entsteht nach der Gleichung:

$$2C_7H_8O_2 + 2C_6H_6O_2 + 2NH_3 + 6H_2O_2 = C_{26}H_{20}N_2O_7 + 13H_2O,$$

Orcin Resorcin

wenn der Bildungsprozeſs wie bei Orceïn stattfindet. Bildungsprozesse: a. des Orceïns:

$4C_7H_8O_2 + 2NH_3 + 6O = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 7H_2O$ u.
$4(C_7H_8O_2 + 2aq.) + 2NH_3 + 6H_2O_2 = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 21H_2O$;
b. des gelben Orcinfarbstoffes: $3C_7H_8O_2 + NH_3 + 3O = C_{21}H_{19}NO_5 + 4H_2O$. — Orcin u. andere mehrwertige Phenole lieferten mit NH_3 u. H_2O_2 keine Farbstoffe. (MCh. 11. 227—45. 16/8. [6/6.] Prag. Chem.-techn. Lab. d. k. k. deutsch. techn. Hochschule.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Hirschfeld, *Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Essigsäure- und Milchsäuregärung.* Wenn man auf eine passend gewählte Nährlösung den Bacillus acidi lactici oder sauer gewordene Milch überimpft, so findet eine Invertierung des Milchzuckers statt, welche in den ersten 24 Stunden am lebhaftesten ist, bei fortschreitender Säuerung aber schliefslich geringer wird. Schon ganz geringe Salzsäuregrade, 0,01—0,02, genügen, um am Anfange die Milchsäurebildung energisch zu verlangsamen. Nach einiger Zeit ist das Hindernis scheinbar überwunden, ohne dafs aber schliefslich dieselbe Menge wie ohne HCl-Zusatz erreicht wird. Bei mittleren Salzsäuregaben (0,03—0,04) wird die Lebensthätigkeit der Bakterien noch weiter herabgedrückt. Noch höhere Salzsäuregaben beschränken die Milchsäurebild. auf ein Minimum. Eine vollständige Aufhebung wird bei einem HCl-Gehalte von 0,07 bis 0,08% erreicht. Pepsin für sich allein ist ohne jeglichen Einfluſs auf die Milchsäuregärung, bei gleichzeitigem HCl- u. Pepsinzusatze ist die Hemmung der Milchsäurebild. geringer, als ohne Pepsin. Die vollständige Sistierung des Gärungsvorganges liegt bei einem Prozentgehalte von 0,11—0,12%. Reinkulturen des Bac. acidi lactici u. saure Milch verhalten sich gegen HCl u. Pepsinsalzsäure im wesentlichen gleich. Die verschiedene Menge u. verschiedene Natur (ob Mono- oder Diphosphat) der phosphorsauren Salze hat auf die Wirk. der HCl keinen wesentlichen Einfluſs. Steigerung des Pepsinzusatzes bei hohen HCl-Gaben ergiebt kein anderes Resultat. Phosphorsäure hemmt die Milchsäurebild. bei 0,2—0,25%. Benutzt man statt der phosphorsauren Salze Phosphorsäure als Nährsubstrat (0,025%), so findet keine Hemmung der Invertierung schon bei Pepsinsalzsäure, 0,08%, statt.

Das Ergebnis, dafs Pepsinsalzsäure schwächer antibakteriell wirkt, als HCl für sich allein, erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dafs sich Pepsin u. HCl in einer chemischen Verb. befinden, wodurch die Energie der HCl abgeschwächt wird. Es lag daher nahe, zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse stellen, wenn man den Pepsinzusatz steigert, indem man dann annehmen könnte, dafs dadurch eine gröfsere Menge von HCl gebunden würde. Die Verss. haben ergeben, dafs die Menge des Pepsins, welche zugesetzt wird, ohne wesentlichen Einfluſs auf den Gärungsvorgang bleibt.

Der durchschnittliche HCl-Gehalt des Magens beträgt bekanntlich 0,2%. Das ist ein Säuregrad, der denjenigen weit übersteigt, den man bei den Verss. als ausreichend zur vollständigen Aufhebung der Milchsäuregärung gefunden hat. Da trotzdem in dem Magen Gärungen jeglicher Art sehr häufig vorkommen, so fragt sich, wie diese Thatsache mit den Verss. in Einklang zu bringen ist. Gärungen des Mageninhaltes finden sich namentlich bei zwei pathologischen Zuständen der Magenschleimhaut, d. i. der einfache Katarrh u. die Gastrectasie. In beiden Fällen wird durch den von der Oberfläche abgesonderten Schleim von alkal. Rk. der saure Magensaft wenigstens zum Teil neutralisiert u. die in Gärung befindlichen Partikelchen mechanisch geschützt. Bei der Gastrectasie kommt noch die Stagnation des Mageninhaltes hinzu. Die einmal in Gärung befindlichen Massen, geschützt durch die Schleimumhüllung gegen den zum Teil neutralisierten sauren Magensaft, können so ungestört weiter faulen. Als weiteres Moment kommt hinzu, dafs die Pepsinsalzsäure im Magen schon durch die Eiweifskörper in Anspruch genommen wird.

Wenn man in ein passend gewähltes, schwach essigsaures Nährsubstrat, welches 5% A. enthält, Reinkulturen des Bac. aceticus überimpft, so wird aus dem A. Essigsäure gebildet. Die durchschnittlich so erhaltenen Säuremengen sind in zwei Tagen 0,5, in drei Tagen 1,0—1,2% Essigsäure. Die Menge der dabei gebildeten Säure ist verschieden je nach dem ursprünglichen Gehalte an Essigsäure. Ein geringer Zusatz von HCl bewirkt eine energische Beschleunigung der Oxydation (0,01—0,02 HCl). Mittlere Gaben von HCl wirken ebenfalls verstärkend auf den Gärungsprozeſs ein, indessen nicht in solchem Grade, wie bei geringerer salzsaurer Acidität. Ein Prozentgehalt von 0,06—0,07 HCl hebt den Gärungsvorgang vollständig auf. Pepsin u. HCl wirken in ähnlicher Weise, wie die HCl allein. Die schwächere antibakterielle Wirkung der Pepsinsalzsäure tritt nicht immer u. in derselben prägnanten Weise hervor, wie bei der Gärung des Milchzuckers. Die Menge u. die Natur (ob einfach oder zweifach saures Salz) der Phosphate hat keinen wesentlichen Einfluſs auf den Säuregrad, welcher nötig ist, um die Bakterienthätigkeit aufzuheben. Phosphorsäure unterbricht bei einem Prozentgehalte von 0,1 die Oxydation des A. Diejenige Menge von HCl, welche nötig ist, um eine vollständige Aufhebung des Gärungsprozesses herbeizuführen, reicht nicht hin, die Bakterien abzutöten. Neutralisiert man die zugesetzte HCl, so tritt Gärung ein, allerdings in progressiver Abschwächung. Bei einem Pepsinsalzsäuregehalte von 0,12% sind die Bakterien definitiv abgetötet. Benutzt man statt der Phosphate 0,025% dreibasische Phosphorsäure als Nährsubstrat, so findet man, daſs bei 0,06% HCl der Gärungsprozeſs sistiert ist. Nach der Neutralisation geht es aber auch hier weiter.

Bei der Betrachtung dieser Resultate fällt namentlich auf, daſs die prägnantere schwächere Wirk. der Pepsinsalzsäure nicht so hervortritt, wie bei der Milchsäuregärung. Dies hat seinen Grund wohl darin, daſs bei der Essigsäuregärung sehr viel mechanische Verhältnisse mitspielen (Struktur, Gröſse der Mykodermahaut), welche sich nach so vielen äuſseren Verhältnissen richten, daſs naturgemäſs unter scheinbar gleichen Verhältnissen sich nicht immer ganz gleiche Resultate erzielen lassen. Die Frage, ob die durch diese Versuche erhaltenen Resultate sich auf die Gärung im Magen übertragen lassen, muſs Vf. entschieden verneinen. Denn diese Verss. sind angestellt bei einer Temperatur unter 35°. Wenn aber Vf. seine Kulturen ca. 15 Minuten auf 38—40° hielt, erwiesen sich dieselben zur Impfung in einzelnen Fällen als unwirksam. Blieben die Versuchskolben ständig bei Körpertemperatur, so war in keinem Falle Essigsäure gebildet worden. Die Vergärung des A. zu Essigsäure durch das Mycoderma aceti findet also im Magen nicht statt. Wo die Essiggärung trotzdem auftritt, muſs sie durch andere Organismen bewirkt werden, und an solchen hat es in der That auch keinen Mangel. (PAr. **47**. 510—42.) SACHSSE.

Wilhelm Sigmund, *Über fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche.* Die Arbeiten von MÜNTZ (Bild. von Fettsäure aus Öl beim Keimen) u. von SCHÜTZENBERGER (Auftreten von Glycerin u. freien Säuren in den Emulsionen fetthaltiger Samen) sprachen für die Existenz eines fettspaltenden Fermentes im Pflanzenreiche, was durch die Unterss. des Vf's. bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Von den zur Unters. gewählten, mehr oder weniger fettreichen Samen erwiesen sich die Samen von Raps u. Ricinus als besonders geeignet, aus welchen die Isolierung des fettspaltenden Fermentes dadurch geschah, daſs die zerriebenen Samen mit W. oder Glycerin extrahiert, der Extrakt mit A. gefällt, filtriert, der Nd. mit A. gewaschen, bei 30° C. getrocknet u. fein zerrieben wurde. Wurde eine abgewogene Menge des isolierten Körpers (z. B. 0,2 g aus Winterraps) mit etwas W. u. einem fetten Öle (z. B. 5 g Olivenöl) zu einer Emulsion vermischt, öfters umgerührt u. nach 24 Std. mit Zehntelnormalnatronlauge titriert, so konnte Vf. eine entschiedene Zunahme an freien Fettsäuren (5,3 ccm—3,5 ccm = 1,8 ccm Zehntelnormalnatronlauge = 51 mg Ölsäurezunahme) beobachten. Wie besondere Verss. zeigten, ist die Wirk. reiner

Eiweifskörper (Eieralbumin), aus welchen möglicherweise der isolierte Körper bestehen konnte, auf die Zerlegung der Fette im Vergleich mit den obigen Verss. eine verschwindend kleine, so dafs wohl in dem durch A. erhaltenen Nd. aufser anderen, durch A. fällbaren Körpern auch ein fettspaltendes Ferment vorhanden ist. Die Wirk. desselben ist zwar nur eine langsame u. wenig intensive, doch nicht sehr von der fettspaltenden Wirk. des tierischen Fermentes (Pankreassekret) verschieden. Die physiologische Bedeutung eines fettspaltenden, pflanzlichen Fermentes dürfte in der teilweisen Translokation der Fette in Form von Glycerin u. Fettsäuren, resp. Seifen zu suchen sein, deren Translokation bekanntlich zum gröfsten Teil durch Vermittelung von Stärke u. Glykose geschieht. (MCh. **11**. 272—76. 16/8. [3/7.] Prag.) WACHTER.

F. u. L. Sestini, *Über die ammoniakalische Gärung der Harnsäure.* (LVSt. **38**. 157—64. — C. **90**. I. 1064.) ARENDT.

Richard Kerry u. Sigmund Fränkel, *Über die Einwirkung der Bacillen des malignen Ödems auf Kohlehydrate.* (1. Mitteil.) Werden Kolben mit je 150 g wasser-, alkohol- u. aschefreiem Traubenzucker (TROMMSDORF), 7,5 g Pepton, 15 g Fleischextrakt (KEMMERICH), 75 g schwach geglühtem Calciumcarbonat u. 3 l W. beschickt, sterilisiert, in früher (**90**. I. 682) beschriebener Weise geimpft u. nach Vertreibung der Luft durch CO_2 bei Bruttemperatur gehalten, so entstehen bei sehr schwacher Gasentwickelung u. einer Versuchsdauer von 10, 14 u. 20 Tagen folgende Gärungsprodd.: 1. Aus der schwach saueren, nach Käse riechenden Fl. durch Dest. übergehende flüchtige Säuren u. Alkohole: *Äthylalkohol, Buttersäure.* 2. Nicht flüchtige Säuren: *Gärungsmilchsäure* u. Fleischmilchsäure, welche letztere aber aus dem Fleischextrakte stammt, so dafs die verwendeten Bacillen weder Paramilchsäure bilden, noch dieselben angreifen. Auffallend ist, dafs NENCKI u. SIEBER (**89**. II. 849) bei einer ähnlichen Unters. nur Butylalkohol erhielten, während Vff. nur Äthylalkohol gefunden haben, so dafs demnach die anaërobe Gärung nicht gleichartig abläuft, sondern je nach der Individualität des Gärungserregers verschieden in den Stoffwechselprodd. ist, u. man also nicht schlechtweg von einer anaëroben Gärung sprechen darf. (MCh. **11**. 268—71. 16/8. [3/7.] Wien. Univ.-Lab. f. med. Chemie.) WACHTER.

Knud Faber, *Tetanus.* Vf. erhielt sehr virulente Kulturen von dem mit anaëroben Eigenschaften begabten Tetanusbacillus durch Aussaat von Erdboden unmittelbar auf geronnenes Serum unter luftdichtem Verschlusse mit Paraffin. Der Tetanusbacillus bildet ungewöhnlich widerstandsfähige Sporen. In einer sieben Jahre alten trockenen Bodenprobe war das Virus noch wirksam, es wurde selbst durch ein fünf Minuten dauerndes Erhitzen auf 100° nicht getötet, auch gegen Antiseptica bewies es eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit. Von 23 Bodenproben, die geimpft wurden, brachten 16 Tetanus hervor. Die Proben waren teils von fetter, humushaltiger Erde, teils von den Strafsen in Kopenhagen zwischen den Pflastersteinen entnommen. Die nächsten fünf Proben waren Gartenerde, wovon vier tetanushaltig waren. Die letzten fünf Proben stammten von der Bodenoberfläche aufserhalb der Stadt u. zeigten keinen Tetanus, hiervon waren zwei Proben von Landstrafsen mit starkem Verkehr, zwei andere dem Waldboden u. die letzte einem Ackerboden entnommen. Der Tetanusbacillus bildet während seines Wachstumes einen Giftstoff, womit man sämtliche spezifische Krankheitssymptome hervorrufen kann. Kultiviert man den Bacillus im Vakuum im flüssigen Serum bei 37°, so erhält man eine virulente Kultur, die nach dem Filtrieren eine klare, hellgelbe, stark alkal. Fl. liefert, welche zwar vollständig steril ist, aber dennoch das Virus der Kultur beibehalten hat. Der betreffende Giftstoff zeigt mehrere wesentliche Verschiedenheiten von den BRIEGER'schen Ptomaïnen. So folgt der Vergiftung mit dem Tetanusgifte des Vf's. eine deutliche Inkubationszeit, während die Toxine BRIEGER's akute Vergiftung hervorbringen, das Tetanusgift ist somit den Enzymen ähnlich. Er büfst seine Virulenz

bei 5 Min. langem Erhitzen auf 65° vollständig ein. (Inaug.-Diss. Kopenhagen 1 [illegible] 149; Bied. **19**. 531—32. Aug.) SACHSE.

R. J. Petri, *Untersuchungen über die durch das Wachstum der Cholerabakterien entstehenden chemischen Umsetzungen.* Nach einer Einleitung und einem Referat über die einschlägige Litteratur teilt Verf. seine eigenen Unterss. mit. Aus Peptonsalzlsgg. wurde zuerst Tyrosin gewonnen, dann wurde die Giftigkeit der Lsgg. im allgemeinen geprüft; an diese schloſs sich die Darst. eines vom Vf. *„Toxopepton"* genannten giftigen Körpers, aus der davon befreiten Lsg. gelang es, Leucin, dann Indol, eine flüchtige Fettsäure und die Ggw. von basischen, den NH_2-Derivaten im weiteren Sinne angehörigen Substanzen nachzuweisen, bezw. zu isolieren. Das Toxopepton wurde durch A. aus den giftig wirkenden Cholerapeptonkulturen gefällt und blieb auch nach längerem Behandeln mit A., sowie nach dem Erhitzen im strömenden Dampf für Meerschweinchen giftig. Auch die vom Alkohol-Nd. filtrierte Lsg. war giftig. Der mit A. ausgeschiedene giftige Körper unterscheidet sich kaum in seinen Rkk. vom Pepton. Vf. erwähnt noch, daſs sterilisierte Cholerakulturflüssigkeit stark peptonisierend auf Eiweiſskörper einzuwirken vermögen. (AGes. **6**. 374—[illegible]) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ohlmüller, VII. *Gutachten, betreffend die Wasserversorgung Magdeburgs.* Die Unterss. geschahen im Hinblick auf die Thatsache, daſs das Elbwasser einen hohen Gehalt an Mineralsubstanzen enthält, welcher mit der Einleitung der Abwässer der im Bode- u. Saalegebiete gelegenen Kali- u. Sodafabriken in diese Flüsse in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden können. Magdeburg filtriert für seine Versorgung das Elbwasser Die Leistungen des Filtrationsverfahrens sind nach den bakteriologischen Prüfungen zufriedenstellende. Die Analysen haben ferner ergeben, daſs die Zusammensetzung des Elbwassers zum gröſsten Teil durch die Einmündung der Saale beeinfluſst ist. Selbst das von verschiedenen Stellen, z. B. von vis à vis der jetzigen Entnahmestelle für die Wasserwerke, entnommene Elbwasser zeigt eine verschiedenartige Beschaffenheit.

Ob zwar das Magdeburger Leitungswasser nicht als gesundheitsschädlich bezeichnet werden darf, kann es als ein gutes Trinkwasser wegen seines hohen Salzgehaltes nicht angesehen werden. Durch Verlegung der jetzigen Entnahmestelle an den gegenüberliegenden Punkt des rechten Ufers würde ein wesentlicher Vorteil erzielt werden, noch gröſser aber würde derselbe sein, wenn man zur Wasserentnahme eine Stelle vor der Einmündung der Saale wählte, da dann die Hauptquelle des hohen Salzgehaltes des Magdeburger Trinkwassers abgeschnitten wäre. Es liegen aber auch noch Beobachtungen vor, welche die Vermutung nahelegen, daſs innerhalb der Gebietsgrenzen, auf welchem das Magdeburger Wasserwerk liegt, eine Quelle der Verunreinigungen besteht, welche eine Vermehrung des Salzgehaltes im Elbwasser zur Folge hat, u. es ist nicht ausgeschlossen, daſs das Grundwasser im ursächlichen Zusammenhange damit steht.

Vf. teilt schlieſslich in einem Anhange die Ergebnisse der von KRAUT angestellten „Neuen Unterss. über die Zuflüsse der Saale im Hinblick auf den Staſsfurt-Magdeburger Laugenkanal" mit. Durch dieselben wird bewiesen, daſs die Saale schon bei Halle einen relativ hohen Gehalt an Salzen mit sich führt. Für die Beurteilung des Saalewassers ist ferner die Thatsache von Bedeutung, daſs der Salzgehalt der Abwässer des Mansfelder Schlüsselstollens im Laufe der Jahre 1884—89 stetig zugenommen hat, was von KRAUT darauf zurückgeführt wird, daſs die Steinsalzbank, welche das Hangende des Kupferschiefers bildet, in immer stärkerem Maſse

durch die Grubenwässer ausgelaugt wird. Die Abwässer, deren Menge von LAUNHARDT auf 0,5774 cbm in der Sekunde berechnet worden sind, enthielten: am 14. August 1884 17755, am 25. Juli 1886 24436 und am 3. Nov. 1889 52590 mg Chlor im Liter. Durch die genannten Zuflüsse hat der Salzgehalt der Saale eine bedeutende Vermehrung erfahren: am 3. Novbr. 1889 oberhalb der Stadt Halle 77,6 mg im Liter u. 3,5 km unterhalb des Einflusses der Schlenze 600,6 mg im Liter. (AGes. **6**. 319—34.) PROSKAUER.

Ohlmüller, VI. *Gutachten, betreffend die Einführung der Abwässer aus der chemischen Fabrik von A und B zu C bei D in die Weser.* Diese Mitteilung bildet die Fortsetzung zu der vom Kaiserl. Gesundheitsamte veröffentlichten Sammlung von Gutachten über Flussverunreinigung (**89**. II. 95. 979 und 980). Die hier in Rede stehende Fabrik beschäftigt sich mit der Darst. von Vanillin u. anderen aromat. Prod., wie Cumarin u. Heliotropin. Die zur Verwendung kommenden Rohstoffe (Pflanzen) werden durch W., welchem Kalk zugesetzt worden ist, ausgelaugt, und aus diesem werden dann nach vorhergegangener Bindung des Kalkes an Salzsäure die ausgezogenen aromatischen Stoffe durch Chlf. ausgewaschen. Das übrigbleibende W., welches nach Zurückhaltung der pflanzlichen Bestandteile abfließt, stellt das Abwasser vor, wie es direkt die Fabrik verläßt. Die Fabrik sammelt die Abwässer der Vanillinfabrikation, nachdem der Säuregehalt durch Kalk abgestumpft worden ist, in drei flachen kleinen Bassins; von hier gelangen sie nach drei größeren Bassins mit wasserdichten Wänden, wo sie sich mit den von der Fabrikation von Cumarin und Heliotropin herrührenden Abwässern vereinigen, um schließlich in ein Bassin mit durchlässigem Boden gebracht, in den Untergrund zu versickern. Mit der Erweiterung u. Vergrößerung des Betriebes führte dieses Verfahren insofern zu Unzuträglichkeiten, als die versenkten Abwässer allmählich wieder zu Tage traten und Grund und Boden in nächster Umgebung versumpften. Die Notwendigkeit, sich derselben auf eine andere Weise zu erledigen, führte zur Einleitung des W. in die Weser. Vf. schildert die Resultate einer Lokalbesichtigung der Weser, in welche außerdem die Abwässer einer Zuckerfabrik einmünden.

Während die Ergebnisse der chemischen Analyse des 1 km oberhalb der Stadt und 200 m unterhalb des Einflusses der Abwässer der Zuckerfabrik u. der Abgänge einiger Steinschleifereien nur sehr unbedeutende Differenzen zeigten, ergab die bakteriologische Unters. in die Augen springende Unterschiede. Verss. zeigten ferner, daß der Zusatz der Abwässer zum Leitungswasser, in welchem sich Fische befanden, eine nachweisbare Schädigung der Lebensthätigkeit der letzteren nicht zur Folge hatte. Vf. kommt schließlich zu dem Ergebnisse, daß die Einleitung der Abwässer aus der Fabrik A u. B in die Weser in ihrer jetzigen Menge und bei der gegenwärtigen Art des Betriebes zu Bedenken in hygienischer Hinsicht keinen Anlaß giebt und für die Fischzucht keine Schädigung erwarten läßt. Es wird aber als notwendig hingestellt, jede auf die Beschaffenheit u. Menge der Abwässer in irgend erheblicher Weise einwirkende Veränderungen im Fabrikbetriebe zur Kenntnis der zuständigen Behörde gelangen zu lassen, welche dann eine erneute Prüfung veranlaßt, da das gegenwärtige Gutachten nur auf Beschaffenheit und Menge der bisher gelieferten Abwässer Bezug hat. (AGes. **6**. 305—17.) PROSKAUER.

A. Stift, *Sind die Abwässer der landwirtschaftlichen Industriezweige geeignet, die öffentlichen Wasserläufe in einer die Allgemeinheit schädigenden Weise zu verunreinigen, und wenn ja, in welcher Art wäre dies zu beseitigen?* Zur Behandlung dieser Frage teilt Vf. die Abwässer ein: 1. in solche mit N-haltigen organischen Verbb., 2. mit in der Schwebe gehaltenen festen Körpern, 3. mit vorwiegend mineralischen Substanzen. Die so ziemlich vollkommenste Reinigung von N-haltigen organischen Schmutzwässer kann nach vielen Verss. durch die Berieselung herbeigeführt werden,

bei welcher als wesentlicher Faktor die Vegetation in Betracht kommt. Infolge dessen kann man diesem Verfahren den Einwand gegenüberstellen, daſs es für die im Winter thätigen Industrieen (Zuckerindustrie z. B.) nur beschränkte Verwendung finden kann. Nach VIVIEN ist die beste Kultur der Wiesenbau, denn nur auf diesem findet das W. eine gleichmäſsig verteilte Vegetation; die Wiesen desinfizieren nicht nur besser, sondern auch in derselben Zeit gröſsere Mengen von Abwässern. Diese Kultur hat neben einer groſsen Assimilationsfähigkeit noch den Vorteil, die Überrieselung während aller Jahreszeiten zu gestatten. Der Berieselung am nächsten kommt die Filtration, bei der aber gröſsere Flächen als bei ersterer erforderlich sind. Da indem auch die reinigende Wirkung der Pflanzenvegetation vollständig wegfällt, so ist diese Reinigung für die Abwässer landwirtschaftlicher Industrieen ohne Bedeutung. Mit der Fällungsmethode hat man zwar ganz beachtenswerte Resultate erzielt, ohne aber einer endgiltigen Lsg. der Frage näher gekommen zu sein.

Eine generelle Behandlung der Abwässerfrage muſs daher noch als eine Unmöglichkeit bezeichnet werden. Natur, Menge der Abwässer, Wassermenge des Flusses, Strömung, örtliche Lage der Fabrik, Bodenverhältnisse etc. etc., werden in den einzelnen Fällen zu erwägen u. für die Wahl eines geeigneten Verfahrens maſsgebend sein. Die Beurteilung, bez. die Kontrolle darf nicht in den Händen einer einzelnen Person liegen, sondern es müſste die Entscheidung einem Körper anheimfallen, der dann nicht nur aus Vertretern der Chemie u. Bakteriologie bestehen müſste. Durch eine solche gesetzliche Körperschaft wäre nicht nur eine gerechte Beurteilung der Streitfragen, sondern überhaupt eine endgiltige Lsg. der Abwässerfrage zu erwarten. (Internat. land- u. forstwirtschaftl. Kongreſs. Wien. Sep. a. ÖU. vom Verf. 1890.) PROSKAUER.

R. J. Petri, *Ein neuer Apparat zum Sterilisieren mit strömendem Wasserdampf von Atmosphärendruck.* Der vom Vf. angefertigte Apparat gestattet, alle im Laboratorium gebräuchlichen Apparate u. Gegenstände ohne Ausnahme u. in reichlicher Menge zu sterilisieren und das Beschicken und Entleeren in bequemerer Weise auszuführen, als dies im KOCH'schen Dampfsterilisator der Fall ist. Zu diesem Zwecke wird der Apparat cylindrisch gebaut und vorn mit einer Thür versehen. Aus dem Sterilisationsraume ist der Dampf leicht zu entfernen, um, ohne sich zu verbrühen, schnell die sterilen Gegenstände herausnehmen u. frische einsetzen zu können. Dabei läſst sich die Durchdämpfung in kürzester Zeit wieder herstellen. Das Wasserdampf erzeugende Gefäſs ist seitlich angebracht, der Dampf dringt von oben ein u. wird unten abgeführt. Während der Apparat beschickt oder geleert wird, kann man den Dampf durch ein Ventil am Dampfzuführungsrohr ins Freie strömen lassen u. braucht so die Erhitzung des Wasserkessels nicht zu unterbrechen. (AGes. 6. 493 bis 517.) PROSKAUER.

Röser, *Über eine Verunreinigungsart des Brotes durch Mucor stolonifer.* Dem Vf. wurden mehrere Brote zur Unters. vorgelegt, auf deren Rinde sich groſse, schwärzliche Flecken zeigten. Diese Flecke rührten von Kolonien von *Mucor stolonifer* her. Das Mehl, welches zum Backen des Brotes gedient hatte, wurde auf sterilisiertes Brot geimpft und es entwickelten sich darauf Schimmelvegetationen, die hauptsächlich *Penicillium glaucum*, aber auch *Mucor stolonifer* enthielten. Indes konnte das Mehl nicht die Ursache der Verunreinigung des Brotes sein, weil die Sporen der Backtemperatur nicht widerstehen, sondern schon oberhalb 70° getötet werden. Dagegen lieſs sich nachweisen, daſs Fliegen von benachbarten Düngerhaufen Keime auf die fertigen Brote übertragen hatten. (JPCh. [5.] **22**. 151—52.) BODLÄNDER.

J. Samelson, *Über Kunstkaffee.* Vf. erklärt die von STUTZER (**89**. I. 136) vorgeschlagene Unterscheidung von Kunstkaffee u. echtem Kaffee mittels Ä., wonach der Kunstkaffee in Ä. untersinkt, für unzuverlässig, da ein Teil der Bohnen echten Kaffees in Ä. untersank. Zur Erkennung von Kunstkaffee in Bohnenform kann am

sichersten das Fehlen des Samenhäutchens dienen. Um das Auseinanderbrechen der Bohnen an der Rinne zu erleichtern, legt Vf. dieselben kurze Zeit in Ä. Kunstkaffee läfst sich, selbst nachdem er längere Zeit in A. gelegen hat, länge der Rinne ohne Instrumente nicht zerbrechen. Findet sich bei einer Kaffeeprobe, welche teilweise in Ä. untersinkt, das Samenhäutchen ebenso in den untergesunkenen wie in den oben schwimmenden Bohnen, so liegt Naturkaffee vor, fehlt das Häutchen, dann ist der Kunstkaffee unzweifelhaft erkannt. (ZAng. 1890. 482.) HEFELMANN.

E. Mach u. **K. Portele**, *Die schwere Verdaulichkeit und die Zusammensetzung des Preifselbeersaftes.* Anlafs zu der Arbeit gaben wiederholte Anfragen von anderer Seite, woher es komme, dafs durch einen Zusatz von Preifselbeersaft die Haltbarkeit konservierter Früchte wesentlich gewinne. Verss. der Vff. ergaben, dafs in der That die Preifselbeeren eine gärungshemmende Wirk. besitzen, u. dafs die Wirk. offenbar von einer Substanz herrührt, welche sich in dem Safte der Beeren u. nicht oder doch nur in wesentlich geringerer Menge in den Trestern vorfindet. Die untersuchten Preifselbeeren müssen als Vaccinium Vitis Idaea bezeichnet werden u. sind daher wahrscheinlich eine andere Abart der Preifselbeere, als die von GÖSSMANN (1876) untersuchten amerikanischen, von ihm als V. makrocarpum bezeichneten Beeren. Die Prüfung des Saftes ergab mit Bestimmtheit, dafs in demselben Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure u. Salicylsäure nicht vorhanden sind, auch Arbutin konnte im Preifselbeersafte nicht wahrgenommen werden, wohl aber wurde in reichlicher Menge Äpfelsäure u. Citronensäure u. endlich Benzoësäure gefunden. Letztere ist zweifellos die Ursache der schweren Vergärbarkeit des Preifselbeersaftes. Quantitative Bestimmungen der Benzoësäure ergaben pro Liter Preifselbeersaft 0,638—0,759 g, in einem Falle sogar 0,862 g Benzoësäure, die wahrscheinlich nur oder doch zum gröfsten Teile im freien Zustande in den Beeren enthalten ist. Weiter geben Vff. noch die Zus. des Preifselbeersaftes in bezug auf Zucker, Gesamtsäure, Gerbsäure, Stickstoff u. Asche an u. bemerken schliefslich, dafs dem in der Bärentraube vorkommenden Arbutin eine konservierende Wirk. nicht zugeschrieben werden kann. (LVSt. **38**. 69—78. [3/3.] St. Michele.) SACHSSE.

Friedrich Strohmer. *Sind in Anbetracht der hohen wirtschaftlichen Bedeutung der Zuckerindustrie für die Landwirtschaft internationale Mafsregeln gegen den Verkehr der in neuerer Zeit entdeckten, künstlich hergestellten Süfsstoffe (Saccharin etc.) notwendig, und wie wären solche zu erreichen?* Verf. beschreibt in seinem Vortrage die Darst. des Saccharins und schildert seine Verwendung in der Nahrungs- u. Genufsmittelindustrie, sowie die Ansichten verschiedener Forscher über die Schädlichkeit, bez. Unschädlichkeit dieses Süfsstoffes. Auf grund seiner Auseinandersetzungen empfiehlt er dem Kongresse folgende Resolution zur Annahme: In Anbetracht, dafs die Verbreitung des Saccharins als Konsumartikel eine schwere Schädigung des Rübenbaues und somit der Landwirtschaft zur Folge hätte, deren grofse wirtschaftliche Nachteile in keiner Weise durch den neuen Industriezweig der Erzeugung künstlicher Süfsstoffe ausgeglichen würde, in fernerer Erwägung, dafs eine Besteuerung derartiger künstlicher Süfsstoffe allein keinen genügenden Schutz für die Konkurrenzfähigkeit des aus Rüben erzeugten Zuckers gewährt, u. schliefslich mit Rücksicht darauf, dafs die Gesundheitsunschädlichkeit des Saccharins und der anderen ähnlichen Süfsstoffe nicht zweifellos erwiesen und bei ihrer Erzeugung giftige Stoffe verwendet werden, ist der internationale land- und forstwirtschaftliche Kongrefs der Anschauung, dafs der Verkehr des Saccharins und der anderen ähnlichen künstlichen Süfsstoffe in der Weise einzuengen ist, dafs diese Präparate nur an gesetzlich bestimmten Orten (Apotheken) und nur gegen ärztliche Anweisung verkauft werden dürfen. (Intern. land- u. forstwirtsch. Kongrefs Wien. Sep. a. ÖU vom Vf. 1890.) PROSKAUER.

H. N. Warren, *Darlegung der wichtigsten Verfälschungen, denen man bei Un-*

tersuchung von Nahrungsmitteln begegnet. Bei Unters. von *Konfekt* sind vom Verf. zahlreiche Verfälschungen beobachtet worden. Sogenannter *Kaugummi* besteht aus 80% Paraffin, etwas Zucker u. verschiedenen wohlschmeckenden Stoffen. Von zwölf untersuchten Proben von *Zuckerplätzchen* bestanden zehn aus Kreide u. Kieselsäure mit einer Spur Saccharin. Einige Proben billiger spanischer *Lakritze* enthielten 25% Thon; und zwei nichts als gemahlenen Koks mit Rohrzucker. *Schokolade* enthält häufig Sand, Walkererde, Eisenoxyd. Als Farbmittel dient Kaliumchromat, Kupfersulfat, Nickelsulfat. Zinnfolie dient nicht nur zum Einpacken des Konfekts, sondern wird demselben, um ihm einen metallischen Glanz zu geben, oft einverleibt, so dafs nicht unbeträchtliche Mengen davon mit verzehrt werden. (ChN. **62**. 99.)

BODLÄNDER.

Giovanni Mariani, *Safranfälschungen und Safransurrogate.* Die Substanz, um welche es sich handelte, bestand aus einem feinen gelben Pulver von rötlichgelber Farbe, hatte einen schwach bitterlichen Geschmack u. roch nach Safran. Die mikroskopische Unters., bei welcher der echte Safran sich aus lauter Elementen von organischer Struktur zusammengesetzt erweist, zeigte, dafs die verdächtige Substanz fast nur aus Krystalltrümmern bestand. Die weitere Prüfung ergab, dafs dieselbe alle Eigenschaften u. Rkk. des *Korallins* besafs, womit auch die Auffindung nicht unbeträchtlicher Mengen Magnesia in der Asche übereinstimmte, welche bei der industriellen Darst. des Korallins angewandt wird. Aufser dem verfälschten Safran kommen auch in dem Handel verschiedene Farbstoffe unter dem Namen künstl. Safran oder Safransurrogate vor. Zwei Proben eines u. desselben Präparates von verschiedenen Orten, welche Vf. untersuchte, bestanden aus Dinitrokresolnatrium, bekannt im Handel unter dem Namen Viktoriagelb oder Orange, dessen Schädlichkeit für den Organismus bekannt ist. (Staz. **18**. 705—10. [21/6.]; Or. **13**. 227—31.) SACHSSE.

Zur Beurteilung der Echtheit *von Kognak und ähnlichen Spirituosen.* Nach einem Gutachten der hamburgischen Beratungsbehörde für das Zollwesen ist derjenige Kognak, Rum u. Arak als verfälscht zu betrachten, welcher einen Zusatz von gewöhnlichem Branntwein, gleichviel in welcher Menge, erhalten habe. Andere Zusätze dagegen, welche handelsüblicher Weise bereits in den Produktionsländern zur Verbesserung der Qualität oder des Aussehens der Ware hinzugefügt werden u. von den Fabrikanten als Fabrikgeheimnisse strenge gehütet zu werden pflegen, könnten, wenn sie verhältnismäfsig gering sind, den Charakter der Ware als einer echten nicht beeinträchtigen. Von diesen Gesichtspunkten aus könne also z. B. die Verwendung von Karamel oder ähnlichen Substanzen behufs Erzielung der handelsüblichen, insbesondere bei Rum u. Kognak von den Käufern verlangten bräunlichen Färbung ebenso wenig Veranlassung zur Beanstandung geben, wie etwa das Auffinden von Fruchtäther im Rum, welches lediglich darauf zurückzuführen sei, dafs bei der Einmaischung behufs Erzielung eines besonders feinen Aromas ein Zusatz von Früchten, besonders von Ananas, stattgefunden habe. (JB.; ZNH. **3**. 227; VNa. **5**. 75.) PROSKAUER.

Jules van den Berghe, *Fälschungen in Belgien.* Geröstete *Cichorie* war vielfach mit erdigen Substanzen verfälscht; *Butter* mit 35,35—39% fremden Fetten; *schwarzer Pfeffer* mit mineralischen Substanzen; *Weinessig* mit Wasser und mit Essigsäure wieder verstärkt worden. *Brote* aus schwarzbraunem Weizen erwiesen sich als frei von Giften. Fadenartige Gebilde in organischen Stoffen, welche gelösten Zucker enthielten, konnten auf schleimige Gärung zurückgeführt werden, welche der Bacillus viscosus bewirkt. *Weifswein* war mit Rohrzucker versetzt. Thonerde konnte in *Mehlen* in keinem Falle nachgewiesen werden. (RFa. **4**. 3—4. Roulers. Prov Agric.-Lab.) HEFELMANN.

Jules van den Berghe, *Verunreinigung und Verfälschung von Leinkuchen.* In

beträchtlicher Menge fand Vf. die Samen folgender Pflanzen in Leinkuchen: Sinapis arvensis, Sinapis nigra, Polygonum lapathifolium, Lychnis githago, Polygonum convolvulus, Cerastium triviale, Spergula arvensis, Chenopodium polyspermum. Zur Verfälschung von Leinkuchen werden angewandt: 1. Schwere Mineralstoffe, wie Schwerspat, Gips, Sand, eisenhaltiger Thon. 2. Minderwertige Ölkuchen (Senf, Raps, nicht entschälte Erdnüsse, Hanf, Ricinus, Mohn.) 3. Abfallstoffe (gemahlene Schalen von Erdnüssen, Reis, Bohnen, Eicheln, Buchekern, Buchweizen etc.). Vf. hat sieben der zur Verfälschung von Leinkuchen verwendeten Abfallstoffe analysiert u. gefunden, daſs das Verhältnis von Eiweiſs zu N-freien Stoffen, welches beim Leinkuchen 1 : 1,8 beträgt, bei diesen Abfallstoffen folgendes ist: 1 : 3,7, resp. 4,5, resp. 4,8, resp. 6,7, resp. 7,0, resp. 10,4, resp. 12,8. Senfsamen u. Ricinus sind auſserdem als direkt schädliche Stoffe zu beanstanden. (RFa. **4**. 4—6. Roulers. Prov. Agric.-Laborat.)

HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* (Forts. v. **90**. II. 164.) Als verfälscht wurden befunden: Milch, Butter, Olivenöl, Weinessig, Weinstein, Melasse, Platanenzucker, Platanensirup, Droguen. Vf. macht besonders auf die Boston Baking-Powder-Company aufmerksam, welche *Senf* in den Handel bringt, der mit 25% Terra alba verfälscht ist. Melasse, welche nach Massachusetts eingeführt worden war, enthielt 50—90% Glykose. *„Japanischer Pfeffer"* von Connecticut-Spice-Mills, Hartford, war gänzlich oder fast ganz frei von Pfeffer. (RFa. **4**. 6—7. Boston.)

HEFELMANN.

Coster, Hoorn u. Mazure, *Fälschungen in Holland. Mehl* wurde wegen Ggw. von Milben beanstandet, *Brot* wegen Alaungehaltes, in einem anderen Falle wegen Ggw. von Glassplittern. *Kokoskuchen* enthielt auſser Weizenmehl u. Zucker 14,33% Kokosöl u. 0,61% Asche, *Mandelkuchen* auſser Weizenmehl, Zucker u. zerstoſsenen Mandeln 22,16% Mandelöl. Saccharin war in keiner Probe nachzuweisen. *Nougat* (Mandelkuchen) bestand aus weiſsem Sirup, wenig Zucker u. Eiweiſs, war jedoch frei von schädlichen Stoffen. *Kleberbrot* enthielt etwas Stärkemehl. *Backpulver* bestand aus unreinem $NaHCO_3$, das SO_3 u. CaO enthielt. *Seesalz* enthielt Na_2SO_4, Pb, Sn. *Schwarzer Pfeffer* war mit Sand, Reismehl, Pfefferschalen, Kaffeebohnenschalen zum Teil sehr stark verfälscht. *Safran.* Gemahlene Ware war hauptsächlich mit Calendula u. Carthamus, Mehl u. fremden Farbstoffen vermischt. *Anis.* Conium war nicht nachzuweisen, dagegen Früchte von Echinochlea u. Setaria. *Thee.* In einer Probe wurden verkohlte Blätter, Holzkohle u. Pb-Stückchen aufgefunden. *Kaffee-Ersatzmittel.* Die Samen von Mussaenda borbonica sind frei von Caffeïn u. anderen Alkaloiden nach den Vff., während LAPEYÈRE 0,3—0,5% Caffeïn darin gefunden haben wollte. *Olivenöl.* Die Jodzahlen schwankten zwischen 80,73 u. 119,29. Keine untersuchte Probe war rein. *Unechter Zucker und Sirupe.* In unechten Zuckerproben fanden sich 1,13 — 3,97 % Asche, welche KCl und K_2SO_4 enthielt; 1 Sirup war groſsenteils aus Glukose bereitet. *Fruchtsirup von Haag* erwies sich als zusammengesg. aus Kartoffelsirup oder Weizensirup mit wenig Himbeersaft. *Bonbons.* Zuckerwaren von gelber, roter oder brauner Farbe waren mit Teerfarbstoffen, Karmin oder Schokoladenpulver gefärbt, 1 Probe enthielt $CaSO_4$, andere waren Gemische von Zucker und Glukose. In Zuckerfarbstoffen fanden sich Fe, Sn, Pb, Al, Ba, Cl etc. „Gelb. Holland" enthielt z. B. beträchtliche Mengen Sn. Fruchtimitationen aus Zucker waren mit Anilinfarbstoffen u. etwas $PbCrO_4$ gefärbt. Ein gefälschter *Lakritzensaft* war ein Gemisch von weiſsem Sirup, Roggenmehl, Tierkohle, das mit etwas Anis parfümiert worden war. *Schokoladentabletten* enthielten Arrowroot-Stärke. *Getrocknete Äpfel* aus Amerika waren Zn-haltig. *Konserven.* Essiggurken von tiefgrüner Farbe gaben Cu-Rk. Portulakgemüse enthielt Sn u. Spuren Cu. Vanille-, Citronen-, Apfelsinen- und Himbeergelée in fester Form, ein neuer Handelsartikel, bestand im wesentlichen aus Gelatine, Zucker u. Citronensäure. Als

Parfüm waren Vanille, Citronenöl, Orangenöl, wenig Citronensäure oder äth. Öl verwendet worden; zur Konservierung Salicylsäure. Ein Suppenmehl bestand in der Hauptsache aus Bohnenmehl. „Sparsuppe" enthielt hauptsächlich Weizenmehl, daneben Teile einer Wurzel und wenig Fett. Bouillonkapseln, welche in Stanniol verpackt waren, enthielten 10,76 % W., 53,7 % Asche (wovon 50,26 % NaCl) und nur 2,28 % N. (Forts. folgt.) (RFa. 4. 7—10. Amsterdam.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Eduard Jalowetz, *Über Kesselspeisewässer nebst einer neuen Methode zur Bestimmung der freien, der halb gebundenen und gebundenen Kohlensäure im Wasser.* Vf. bespricht ausführlich die Bedeutung u. das Wesen der rationellen Erweichung von Kesselspeisewässern u. giebt sodann folgendes Verfahren an zur Bestimmung der freien, halb gebundenen u. gebundenen CO_2. Das Prinzip der Methode ist nachstehendes. Man setzt zu dem W. CO_2-freie $CaCl_2$-Lsg. u. erhitzt zum Kochen. Es entweicht die gesamte Menge der freien u. halb gebundenen CO_2, indem sich $MgCO_3$ in $MgCl_2$ umsetzt, wodurch die an MgO gebundene CO_2 frei wird. Setzt man nach Entfernung der freien u. halb gebundenen CO_2 zu der Fl. HCl, so kann man durch weiteres Kochen die Menge der gebundenen CO_2 bestimmen. Die Differenz der ersten gegen die letztere Bestimmung giebt die Menge der freien CO_2 an. 1. *Freie und halb gebundene CO_2.* Die Bestimmung geschieht in folgendem Apparate: Ein ERLENMEYER'scher Kolben ($^3/_4$ l) ist mit einem zweifach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein unter dem Stöpsel abschneidendes Kühlrohr befindet; durch die zweite Bohrung geht ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens. Das obere Ende des Glasrohres ist nach aufwärts gebogen, mit einem kurzen Gummischlauche versehen, der das Rohr mit einer 30 ccm-Glasbirne verbindet. Der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn. Die Glasbirne ist durch ein Glasrohr, welches in den Hals derselben eingepaßt ist, mit einem Natronkalkturm verbunden. Das Kühlrohr, welches als Gasableitungsrohr fungiert, steht mit einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasrohre in Verb., an dessen letztes wagerechtes Ende sich eine H_2SO_4-Waschflasche, ein U-Rohr mit $CuSO_4$-Bimstein (zur Absorption von H_2S), ein $CaCl_2$-Rohr, ein LIEBIG'scher Kaliapparat u. schließlich ein $CaCl_2$-Rohr u. ein Natronkalkrohr anreihen. Zum Durchsaugen von Luft wird der Apparat mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden. — 1. *Freie und halbgebundene CO_2.* In den Entwickelungskolben bringt man 5 ccm konz. $CaCl_2$-Lsg., hierauf $^1/_2$ l des vor dem Abmessen stark abgekühlten Wasser. Nachdem der Kaliapparat gewogen ist, wird der Kolben bei geschlossenem Schraubenquetschhahne (unterhalb der Birne) allmählich erhitzt, bis das W. zum Kochen gelangt u. keine Gasblasen mehr entweichen. Bei offenem Schraubenquetschhahne saugt man unter beständigem Kochen des W. $^1/_2$ Stde. einen langsamen Luftstrom durch den Apparat. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates giebt die Menge der freien u. halb gebundenen CO_2 an. — 2. *Gebundene CO_2.* Nachdem der Kaliapparat wieder eingeschaltet ist, lüftet man für wenige Augenblicke die Glasbirne, in welche man ca. 20 ccm halb verd. HCl bringt, läßt die HCl langsam in den Entwickelungskolben fließen u. schließt den Schraubenquetschhahn. Man erhitzt zum Kochen u. leitet schließlich während des Kochens $^1/_2$ Stde. CO_2-freie Luft durch den Apparat. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates giebt die Menge der gebundenen CO_2 in $^1/_2$ l W. an. Aus der Menge der gefundenen CO_2 läßt sich, wie bekannt, die Menge des dem W. zuzusetzenden Ätzkalkes berechnen, um die freie CO_2 an CaO zu binden u. die Dicarbonate in neutrale Carbonate, unl. Salze umzuwandeln. Es ist jedoch nicht möglich, aus der Menge der in einem W. vorhandenen SO_3 einen richtigen Schluß auf die zur Zers. des $CaSO_4$ notwendige Sodamenge zu ziehen, nachdem ein Teil der zugesetzten Soda

zur Zers. von organischen Substanzen, zur Zers. von $Ca(NO_3)_2$ etc. gedient hat. Man bestimmt daher die Sodamenge direkt durch einen Vers., wie folgt: 250 ccm W. werden mit 20 ccm $^1/_2$ Normalsodalsg. versetzt u. in einer Platinschale bis nahe zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in einen 250 ccm-Kolben gespült, aufgefüllt, umgeschüttelt, filtriert u. 100 ccm des Filtrates unter Zusatz von Methylorange mit H_2SO_4 titriert. (Mitt. d. Vers.-St. f. Br. u. Mälz. Wiens; NZRb. **25**. 110—16.) HEFELMANN.

Guichard, *Notiz über Hydrotimetrie.* Vf. bespricht die von GAILLET u. HUET zur Reinigung von Kesselspeisewässern empfohlenen Zusätze, welche in einer mit Kalk im Überschusse versetzten Sodalsg. bestehen. Da sich hierbei Natriumhydroxyd u. Kaliumcarbonat bilden, so spielen sich in dem zu reinigenden W. folgende Rkk. ab. Das Dicarbonat des Calciums wird sowohl durch den überschüssigen Kalk als auch durch das Alkali in neutrales Carbonat übergeführt; auch aus dem Calciumsulfat u. -chlorid werden Carbonate, so daſs das W. schlieſslich nur Natriumsulfat u. -chlorid enthält. Die Mg-Verbb. erleiden dieselbe Umsetzung. Um die richtige Menge des Zusatzes zu treffen, bei welchem sich die Rkk. glatt vollziehen, muſs sowohl die Härte des W. bestimmt werden, als auch der Kalkgehalt des Reagenzes. Um den störenden Einfluſs des freien Kalkes auf die Seifenlsg. zu umgehen, wird dem Reagens Chlorammonium oder Ölsäure hinzugesetzt, dann wird nach dem Verfahren von BOUDET titriert. (JPCh. [5.] **22**. 193—95. 1/9.) PROSKAUER.

Paul Däumichen, *Vorkommen und Entwickelung des Froschlaichpilzes bei der Osmose.* Bei der Raffination von Osmosezucker mittels des STEVEN'schen Waschverfahrens wurde in einer Raffinerie die Beobachtung gemacht, daſs dieser gewaschene Osmosezucker gleichmäſsig von kleinen, braun gefärbten Körnchen durchsetzt war. Dieselben bestanden aus dem bekanten u. schon mehrfach untersuchten Gallertpilze Leukonostoc mesenteroides, aus welchem das Dextran von SCHEIBLER dargestellt werden kann. Vf. erhielt dasselbe aus seinem Materiale, indem er dasselbe nach den Angaben SCHEIBLER's mit Kalkmilch auskochte, aus der Lsg. den Kalk durch CO_2 entfernte u. dann mit A. fällte. Durch Erhitzen des Dextrans mit Schwefelsäure entsteht Dextrose, vielleicht auch Zwischenprodd., welche ebenso wie die Zuckerarten befähigt sind, mit Phenylhydrazin Verbb. einzugehen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhielt Vf. nur Oxalsäure, nur einmal auch etwas Zuckersäure. Die Kaliumverb. des Dextrans scheint sehr unbeständig zu sein u. schon durch die CO_2 der Luft zerlegt zu werden. Die Triacetylverb. $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ bildet eine fast weiſse, amorphe M., welche bei 250° schm. Auch die Tribenzoylverb. ist amorph, unl. in W., A. u. Ä. u. schm. bei 210—220°. (ZRüb. 1890. 701—7.) SACHSSE.

Oskar Köhler, *Bestimmung der Aschenbestandteile einiger Elutionsprodukte.* Vf. hat es sich zur Aufgabe gemacht, während einer bis zwei Wochen gute u. richtige Durchschnittsproben von Elutionsprodd. zu erhalten, u. zwar wurde dabei der Art verfahren, daſs die Laugen- u. Zuckerkalkproben erst von einer späteren Zeit an genommen wurden, als die Melassenproben, so daſs auf diese Weise Laugen u. Zuckerkalke erhalten wurden, welche thatsächlich von dem aus der untersuchten Melasse dargestellten Melassekalk herrührten. Die Analysen werden mitgeteilt, weitere Schlüsse aber daraus noch nicht gezogen. (ZRüb. 1890. 746—58.) SACHSSE.

Eugen Sell, *Über Kognak, Rum und Arak.* I. Mitteil. *Über Kognak, das Material zu seiner Herstellung, seine Bereitung und nachherige Behandlung unter Berücksichtigung der im Handel üblichen Gebräuche, sowie seiner Ersatzmittel und Nachahmungen.* Dem Kognak ist von Seiten des Gesundheitsamtes besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden, zumal ihm die Erstattung von Gutachten im amtlichen Auftrage ein genaues Eingehen in die bezüglich dieser alkoh. Fl. waltenden Verhältnisse zur Pflicht machten. Das bei dieser Gelegenheit gesammelte Material, wel-

ches teilweise der Litteratur entnommen, teilweise aber auf eigenen Erfahrungen des Gesundheitsamtes beruhen, wird im vorliegenden Aufsatze veröffentlicht.

Vf. verbreitet sich zunächst ausführlich über die verschiedenen französischen Handelsprodd., welche als Kognak u. Weinbranntweine (Franzbranntwein) in den Handel gelangen, ihre Herstellung u. Behandlung, u. geht dann auf die analogen Prodd. über, welche andere weinbautreibende Völker gewinnen, um schliefslich eine Anzahl zur Darst. von Kunstprodd. empfohlener Rezepte anzuführen.

Der zweite Abschnitt behandelt den „Kognak vom chemischen Standpunkte". Hier werden alle bis jetzt veröffentlichten Analysen zusammengestellt u. besprochen und finden auch die Untersuchungsmethoden über Verfälschung, resp. Unterscheidung des Kognaks mit u. von Kunstprodd. Berücksichtigung. Im Gesundheitsamte analysierte Kognaksorten ergaben folgende Resultate (in 100 g Kognak):

	Französ. Kognak: Chateau de la Sablière 1874	Bremer Kognak	Kalifornischer Kognak (Firma WALDEN)
Alkohol	40,27 g	49,75 g	45,83 g
Säure (als Essigsäure)	0,038	0,036	0,034
Fuselöl	0,176	0,079	0,151
Extrakt	1,358	1,282	0,451
Mineralstoffe	0,021	0,020	0,009
Invertzucker	0,610	0,240	0,190
Rohrzucker	0,427	0,815	0,137
Gesamtzucker	1,006	1,042	0,317
Spez. Gew. bei 15°	0,9426	0,9223	0,9285

Das dritte Kapitel bespricht „die Beurteilung des Kognaks". Dasselbe gipfelt darin, dafs wir zur Zeit noch nicht im stande sind, uns auf grund der chemischen Analyse ein sicheres Urteil über die Beschaffenheit des Kognaks zu bilden. Vf. befindet sich in Übereinstimmung damit, was NESSLER u. BARTH (ZA. 1885. 3) für andere Spirituosen, u. ganz neuerdings W. FRESENIUS (90. I. 283) für den Kognak ausgesprochen haben, dafs durch die Prüfung des Geruches u. Geschmackes von Seiten wirklich sachverständiger Fachleute in weitaus den meisten Fällen eine viel sicherere Beurteilung möglich ist, als sie mit Hilfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann. (AGes. 6. 335—73.) PROSKAUER.

Ed. Polenske, *Über einige zur Verstärkung spirituöser Getränke, resp. zur Herstellung künstlichen Branntweines und Kognaks im Handel befindliche Essenzen.* (Forts. zu 90. II. 179.) *Kognakessenz* von DELVENDAHL u. KÜNZEL, Berlin. D^{15}. 0,9283. 1 l enthielten:

0,33 g freie Äpfelsäure	9,26 g Extrakt mit
0,18 g freie Essigsäure	6,73 g Traubenzucker
0,66 g Weinbeeröl	0,248 g Asche.

Aufserdem: Spuren Essigsäure- u. Ameisensäureester. Die Asche enthielt 20% K_2O u. 6% P_2O_5. Der A.-Gehalt betrug 54,92 Volumproz., die Essenz enthielt nur Spuren von Estern u. scheint hauptsächlich einen Pflaumenauszug vorzustellen.

Kognakfaçon von denselben. D^{15}. 0,886. 1 l enthielt:

0,06 g krystallisiertes Vanillin
0,22 „ Weinbeeröl
6,00 „ Essigsäureamyläther u. Essigsäureäthyläther
1,00 „ Extrakt
0,32 „ Traubenzucker.

Der A.-Gehalt betrug 71,30 Volumproz. Der klebrige Verdunstungsrückstand des

A., dem vorher das Vanillin entzogen war, besafs den Geruch u. Geschmack nach Veilchenwurzel.

Rumfaçon von denselben. D^{15}. 0,906. 1 l enthielt:

0,12 g	Ameisensäureäthyläther	5,58 g	Traubenzucker
10,35 „	Extrakt	1,74 „	Rohrzucker

0,106 g Asche.

Der A.-Gehalt betrug 64,54 Volumproz. Der Ä.-Auszug roch nach Gewürznelken, die Farbe bestand im wesentlichen aus Zuckercouleur.

Arakfaçon von denselben. D^{15}. 0,924. 1 l enthielt:

Vanillin u. Weinbeeröl deutlich wahrnehmbare Mengen
5,53 g Extrakt mit
4,68 „ Rohrzucker
0,07 „ Asche.

Die freien flüchtigen Säuren, vorwiegend Essigsäure u. geringe Mengen Ameisensäure u. Buttersäure, erforderten zur Neutralisation 60 ccm Zehntelnormalkali. Der A.-Gehalt betrug 55,85 Volumproz. mit Spuren Fuselöl. Der Ä.-Rückstand roch nach Nelkenöl.

Bittermandelöl, blausäurefrei, von denselben. Stark lichtbrechende Fl., D^{15}. 1,06, frei von A., Blausäure u. Nitrobenzol, stark chlorhaltig. Das Präparat ist künstlich aus Benzoylchlorid dargestelltes Benzaldehyd.

Pfefferminzöl, englisch, von denselben. Schwach grünliches Öl, D^{15}. 0,906, frei von A. u. fetten Ölen, welches weder direkt, noch nach der Rektifikation mit Säuren jene Farbenrkk. gab, welche mit sämtlichen aus dem Handel bezogenen Ölen verschiedener Herkunft erzielt wurden. Diese Eigenschaft verliert das Pfefferminzöl entweder durch das Alter oder, wie Verss. lehrten, durch tagelange Einw. der Sonnenstrahlen. (AGes. **6**. 518—21.) PROSKAUER.

G. Heinzelmann, *Über Anwendung von Flufssäure in der Melassebrennerei zu Unseburg.* Die Ausbeute der Brennerei war durch Bakteriengärungen sehr heruntergekommen und die reifen Maischen zeigten einen Säuregehalt von 1,8—2,4°. Verf. empfahl aufser gründlicher Reinigung Anwendung von Flufssäure (vgl. EFFRONT **90**. II. 183. 499). Die letztere bewährte sich aber nicht; die Gärung wurde in den ersten beiden Tagen erheblich verlangsamt u. die Differenz gegen die Maischen ohne HFl betrug 2° B. u. verminderte sich am dritten Tage nur auf 1,2° B. Die Säuremenge hatte auch nicht in dem erwarteten und vom Vf. bei Kartoffelmaischen beobachteten Mafsstabe abgenommen, sondern nur von 1,3° bis 1,1° am vierten Tage. (ZSp. **13**. 247.) BODLÄNDER.

P. Behrend, *Über die Herstellung von Branntwein aus Wachholderbeeren.* Wachholderbeeren italienischer Herkunft enthielten:

	W.	Rohprotein	Ätherextrakt	Rohfaser	Asche
frisch	21,5	3,3	10,2	16,4	3,0
trocken	—	4,2	13,0	20,9	3,8

	N-freie Extrakte	Zucker	In W. l.
frisch	45,5	25,8	35,1
trocken	58,1	32,9	44,7.

Das Rohprotein enthält nur Eiweifs, der Zucker hat eine Linksdrehung von 11,8° u. besteht wahrscheinlich aus Invertzucker mit einem Überschufs von Dextrose, Rohrzucker ist nicht vorhanden. Nach der Vergärung enthält der Saft rechtsdrehenden Zucker, so dafs es scheint, dafs erst der Invertzucker vollständig vergäre. Der Ätherextrakt enthält wachs- und harzartige Körper u. Juniperin; die alkoh. Lsg. des Ex-

traktes besitzt eine Rechtsdrehung, die ein Viertel von der des Rohrzuckers beträgt. Zur Vergärung ist Zusatz von Hefe erforderlich, da den Wachholderbeeren zu wenig Gärungspilze anhaften. Es wurden 95,6% des Zuckers vergoren u. ein Saft erhalten mit 6,27% Extrakt, 0,88% rechtsdrehenden Zucker u. 6,8 Volumprozenten A. Es mufs zweimal destilliert werden, weil das erste Destillat mit 18—20 Volumprozenten A. trübe ist. — Wo Wachholderbeeren billig zu erlangen sind, erscheint die Darst. von guten Branntweinen daraus möglicherweise rentabel. (ZSp. **13**. 253—54. Hohenheim.) BODLÄNDER.

Francesco Ravizza, *Das Bouquet der Weine.* Nach den Verss. von MARTINAUD, ROMMIER u. a. ist das Ferment bestimmend für die Entwickelung des Bouquets während der Gärung. MARTINAUD liefs denselben Most mit Fermenten von Trauben von Bourgogne, Beaujolais, Champagne u. Bordeaux gären u. erhielt vier verschiedene Weine, welche nach Geschmack u. Bouquet vollständig an die Weinsorten erinnerten, von welchen die Fermente abstammten. Um zu sehen, ob auch die Fermente der italienischen Trauben das Bouquet übertragen könnten, wiederholte Vf. diese Verss., indessen mit vollständig negativem Erfolge. Es ist dies um so bemerkenswerter, als auch andere Versuchsansteller bereits das Prinzip von ROMMIER in Zweifel gezogen haben. (Staz. **18**. 573—79. [1/5.].) SACHSSE.

Patente.

R. Schuberth, Bas, Böhmen. *Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid.* Die Erhitzung der Sulfate zur Erzeugung von Anhydrid, resp. des aus SO_2 u. O bestehenden Gemenges geschieht im luftverdünnten Raume in der Weise, dafs diese Gase aus der Retorte, in welcher die Sulfate, resp. Disulfate erhitzt werden, durch eine Pumpe stetig abgesaugt u. dann in die Kontaktcylinder u. Kondensatoren fortgedrückt werden. (Pbl. **11**. 507. DRP. 52 000. 28/4. 89.)

D. Latchinoff, St. Petersburg. *Vorrichtung zur Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege.* Die Vorrichtung besteht aus einer Gleichstrommaschine, einer Batterie von elektrolytischen Zersetzungszellen mit Einrichtungen zur getrennten Ableitung des Sauerstoffes u. Wasserstoffes, Trockenapparaten u. Gasometern für diese Gase. Aus den Gasometern werden die Gase in Stahlcylinder gedrückt u. in komprimiertem Zustande versandt. Eine besondere Zelleneinrichtung gestattet die Herstellung komprimierten Gases ohne Zuhilfenahme von Pumpen. (Pbl. **11**. 506. DRP. 51 998. 20/11. 88.)

Notizen.

Krey, *Die Mineralöl- und Paraffinfabriken der Riebeck'schen Montanwerke bei Halle a. d. S.* (Gas. **33**. 404—9.)

F. H. Shelton, *Wassergas für Beleuchtung sonst und jetzt.* Frühere Geschichte des Wassergases. — Apparate. SANDER's App. ALLEN-HARRIS App. SALISBURY's App. JERZMANOWSKI's BABY-App. App. von TESSIE DU MOTAY. App. von WILKINSON. App. von HARKNESS. HANLON und JOHNSON's App. EDGERTON's App. MACKENZIE's App. F. EGNER's App. App. von A. G. MEREZE. LOWE's Prozefs u. App. GRANGER's App. SPRINGER's App. HANLON-LEADLEY's App. FLANNERY's App. MAC KAY-CRITCHLOW's App. MARTIN's App. PRATT u. RYAN's App. VAN STEENBURG's App. LOOMI's App. App., welche nicht leuchtendes Wassergas liefern. (Gas. **33**. 435—39 u. 456—61.)

Schlufs der Redaktion: den 23. Sept. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 16. 15. Oktober.

Anorganische Chemie.

R. Nörrenberg, *Über Rotfärbung der Schwefelsäure.* Die Rotfärbung, welche technische Schwefelsäure zuweilen zeigt, wird durch die bekannte Rk. zwischen H_2SO_4, Eisenoxydul u. nitrosen Dämpfen bewirkt; sie tritt auf, wenn nitrose H_2SO_4 in eisernen Gefäßen aufbewahrt wird, oder sie bildet sich bei der Fabrikation in den Vorkammern, in denen der Flugstaub das Eisenoxydul liefert. Durch Erhitzen oder Leiten eines Luftstromes durch die Säure wird das Stickoxyd, dessen Lsg. in Ferrosulfatlsg. rot ist, entfernt; am besten thut man aber, die Säure durch Zusatz von Ammonsulfat zu denitrieren. Nur Säure von 60° B. l. Eisen aus den Gefäßen, solche von 66° B. wird, auch wenn sie Nitrose enthält, in eisernen Gefäßen nicht rot, weil sie Eisen u. Eisensalze fast gar nicht zu lösen im stande ist. (ChJ. **13**. 363—64.)

Bodländer.

G. Tammann, *Über die Isomerie der Metaphosphate.* Erst in neuester Zeit, nachdem man gelernt hat, die Molekulargröße der Stoffe auch in einem anderen als dem gasförmigen Zustande, nämlich in dem der Lsg., zu bestimmen, ist es möglich geworden, die Frage nach den Isomerieverhältnissen der anorganischen Verbb. in Angriff zu nehmen. Dies ist jetzt zum ersten Male vom Vf. geschehen, indem er mit Hilfe von Bestimmungen des Leitungsvermögens und Gefrierpunktes der Lsgg. von Metaphosphaten die hier vorliegenden Fälle von Isomerie untersuchte. Die Dimetaphosphate von Na, K u. NH_4 wurden durch doppelte Umsetzung der gelösten Alkalisulfide mit dem Kupferdimetaphosphat gewonnen; das Natriumtrimetaphosphat wurde aus dem Natriumammoniumorthophosphat durch Erhitzen dieses, bis der Rückstand fast neutral reagierte, das entsprechende Kaliumsalz durch Zers. von Bariumtrimetaphosphat mit Kaliumsulfat dargestellt. Aus dem Leitungsvermögen der Salze in großer Verdünnung ergab sich mit Hilfe des Kohlrausch'schen Gesetzes, daß in ihnen alle Metallatome Ionen sind. Aus dem Gefrierpunkte der Lsgg. folgte, daß bei den Dimetaphosphaten $(PO_3)_2$, bei den Trimetaphosphaten $(PO_3)_3$ das negative Ion ist; es müssen also die bisher den Salzen zugeschriebenen Formeln vertauscht werden.

Von dem bekannten, ll. Natriummetaphosphat, dem Salze Graham's, welchem von Fleitmann die Formel $(NaPO_3)_6$ zuerteilt war, weist Vf. nach, daß es kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemenge aus einem Hexametaphosphate, $6Na(PO_3)_6$, u. zwei anderen, wahrscheinlich ebenfalls Hexametaphosphaten, $5Na(Na[PO_3]_6)$ und $4Na(Na_2[PO_3]_6)$, darstellt. Auch die gewöhnliche Metaphosphorsäure, erhalten durch Entwässern u. Glühen der Orthophosphorsäure, ist ein Gemisch mehrerer verschiedener Säuren; daß sie nicht, wie man bisher annahm, die dem Salze Graham's entsprechende Säure ist, geht daraus hervor, daß die durch Neutralisation mit Natron entsprechende Lsg. ein anderes Leitungsvermögen besitzt, als eine äquivalente Lsg. des Graham'schen Salzes oder des Stoffes $6Na(PO_3)_6$.

Deutlich konnten auch mittels Leitvermögen und Gefrierpunktserniedrigung die Salze $2Na(Na_4[PO_3]_6)$ u. $2K(Na_4[PO_3]_6)$, also Stoffe, welche bei der elektrolytischen Dissociation die beiden positiven Ionen Na.Na, bez. K.K, u. das negative Ion $Na_4(PO_3)_6$ liefern, charakterisiert werden. In ihren Rkk. sind beide identisch. Außerdem weist Vf. die Existenz von drei unlöslichen Metaphosphaten nach. „Die Reihe der Meta-

phosphate ist demgemäfs nicht viel ärmer als die des Äthylens. Wie in dieser sowohl Polymerie als auch Metamerie vorkommen, so findet man auch unter den Metaphosphaten beide Arten von Isomerie. Dort wurden zur Erklärung die Struktur- u. Stereochemie erfunden. Hier genügen zum Verständnis der Isomerie die Gesetze der Elektrolyse.“ (ZP. 6. 122—40. 26/8. Dorpat.) NERNST.

R. Lüpke, *Über die Darstellung von Phosphorwasserstoff.* Da die meisten Metallphosphide bei Einw. von W. oder Säuren Phosphorwasserstoff entw., so stellte sich Vf. die Aufgabe, die Phosphide auf ihre Verwendbarkeit zur Darst. von Phosphorwasserstoff für Unterrichtszwecke näher zu prüfen. Unters. wurden nach dieser Richtung hin die Phosphide von Sn, Zn, Cu, Mg u. Na. — Zinn- u. Zinkphosphid erhielt Vf. durch Behandlung der geschmolzenen, mit $(NH_4)_2CO_3$ bedeckten Metalle mit der berechneten Menge roten P; Eisenphosphid, FeP, durch Erhitzen der berechneten Mengen Eisenpulver u. rotem P, Kupferphosphid, Cu_3P_2, durch Erhitzen von gesiebtem Kupferpulver mit rotem P, Magnesiumphosphid durch Einw. von rotem P auf geschmolzenes Mg, Natriumphosphid endlich durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Na und gelbem P unter Petroleum. — Die Phosphide der Schwermetalle Zn, Sn, Fe u. Cu wurden von W. nicht angegriffen, Magnesium- u. Natriumphosphid dagegen, ebenso wie Calciumphosphid, unter Entw. von Phosphorwasserstoff. Mg_3P_2 liefert, sowohl mit W. wie mit HCl behandelt, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, PH_3. Natriumphosphid hingegen verhält sich wie CaP, liefert selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, P_2H_4, der sich zum grofsen Teil in festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2 u. PH_3 umsetzt: $5P_2H_4 = P_4H_2 + 6PH_3$.

Zinn- u. Zinkphosphid werden, wie Magnesiumphosphid, schon von k., bezw. w. HCl oder H_2SO_4 zers., Eisen- u. Kupferphosphid dagegen nur in sehr geringem Mafse von den sd. Säuren. Beim Behandeln von Zinnphosphid mit HCl hinterbleiben geringe Mengen metallisch glänzender Schüppchen, welche Vf. als die metallische Modifikation von P anzusprechen geneigt ist. Zur Darst. von PH_3 aus Phosphorzinn benutzt Vf. einen Erlenmeyerkolben von 200—300 ccm. Man giebt 3—5 g Phosphorzinn in denselben u. verschliefst den Kolben durch einen dreifach durchbohrten Kork, der eine bis nahe auf den Boden gehende CO_2-Zuleitungsröhre, eine ebensolche Trichterröhre zum Einfüllen der verd. HCl (D. 1,104) und ein Ableitungsrohr trägt, in das ein mit Glaswolle gefülltes Chlorcalciumrohr eingeschaltet ist, um etwa mitgerissenen P zurückzuhalten. Das Ableitungsrohr mündet in einer mit roher Salpetersäure beschickten Schale. Man stellt das Entwickelungskölbchen auf ein bis nahe zum Sieden des W. erhitztes Wasserbad, leitet CO_2 durch den ganzen Apparat zum Austreiben aller Luft, während man den Trichter des Trichterrohres bedeckt hält, u. gieſst verd. HCl durch Trichterrohr ein.

Der Vers. geht $^1/_2$—1 Stde. lang, ohne Aufsicht zu beansprechen. Falls die Gasentw. nachläfst, erhitzt man das Wasserbad wieder einige Minuten lang. — Bei Verwendung von Zinkphosphid kann das Wasserbad fortfallen, ebenso bei Magnesiumphosphid, bei welch' letzterem die Gasentw. schon beim Eingieſsen von W. erfolgt, die dann durch Zusatz von HCl weiter gefördert werden mufs.

Neben Einfachheit, gegenüber der Darst. des Phosphorwasserstoffes aus gelbem P u. KOH oder CaP, besitzt das neue Verfahren noch besonders einen methodischen Wert, da der Phosphorwasserstoff hierbei ganz analog wie sonst die Verbb. des H mit den Nichtmetallen, ausgenommen NH_3, hergestellt wird. — Wegen seiner Einfachheit und Übersichtlichkeit empfiehlt Vf. den Vers. der Darst. von Zinkphosphid aus Zn-Staub u. rotem P u. der Bildung von PH_3 aus Zn_3P_2 u. HCl zur Erklärung der Natur einer chem. Verb. im Vergleiche zu Element u. mechanischem Gemenge. Nach didaktischer Beleuchtung des technischen Wertes der Metallphosphide kommt Vf. zur Synthese des Phosphorwasserstoffes. Man bringt zur Illustration der Synthese Natriumphosphit oder Natriumhypophosphit mit einem H-Entwickler zusammen.

Es tritt ein deutlich wahrnehmbarer Phosphorwasserstoffgeruch ein, und Silberpapier wird geschwärzt. Hält man in die grünliche Flamme des Gases eine innen mit W. gekühlte Porzellanschale, so bildet sich ein bräunlicher P-Beschlag. (ZPU. 3. 280—89. Berlin.) HEFELMANN.

Clemens Winkler, *Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.* 4. Abhandl. 1. *Kohlenstoff.* Führt man entzündetes Magnesiumband in eine Atmosphäre von Kohlensäure ein, so brennt dasselbe bekanntlich, wenn auch in etwas veränderter Weise, fort, indes ist die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffes nur gering. In grofser Menge bildet sich dabei Kohlenoxyd. Beim Erhitzen von band- oder drahtförmigem Magnesium im CO_2-Strome vollzieht sich die Reduktionserscheinung nicht viel leichter, ungleich leichter dagegen bei Anwendung von pulverförmigem Mg. Das wesentliche Prod. der Rk. ist auch hier ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff u. Magnesia, wobei die Entstehung von CO bemerkbar ist. Die Entstehung des letzteren ist indes ein sekundärer Vorgang, veranlafst durch die Einw. der CO_2 auf den glühenden Kohlenstoff.

Um das Verhalten des kohlensauren Calciums gegen Magnesium festzustellen, wurde gefälltes Carbonat mit Mg in dem Verhältnisse $CaCO_3 + 3Mg$ gemischt u. im H-Strome erhitzt. Als Rotglut erreicht war, trat unter zischendem Geräusche ein helles Aufglühen ein, begleitet von dem Hervorschiefsen einer roten Feuergarbe aus der unverschlossenen Mündung der Verbrennungsröhre. Gleiches Verhalten zeigte auch die Kreide, welche man somit bei aller ihrer Harmlosigkeit zum Verpuffen bringen kann. Das Prod. besafs graue Farbe u. unangenehmen Geruch u. entwickelte mit h. W. oder mit Säuren übelriechendes Wasserstoffgas. Als Rückstand blieb ein schwarzer, kohleähnlicher Rückstand von bedeutendem Mg-Gehalte. Während man bei der Mischung $CaCO_3 + 3Mg = Ca + C + 3MgO$ eine totale Reduktion des Carbonates angestrebt hatte, wurde nun die Möglichkeit der Gleichung $CaCO_3 + 2Mg = Ca + CO + 2MgO$ untersucht. Die Rk. verlief indes nach der Gleichung $CaCO_3 + 2Mg = CaO + C + 2MgO$, demnach abweichend von den früher vom Vf. bei den Alkalimetallen gemachten Erfahrungen. Der Grund liegt darin, dafs sich die Alkalimetalle infolge ihrer Flüchtigkeit leichter aus ihren Verbb. ausscheiden, als das schwerer verdampfbare Ca. Durch noch weitergehende Beschränkung des Mg wurde endlich $CaCO_3 + Mg = CaO + CO + MgO$ geprüft. Die Rk. verlief verhältnismäfsig sehr ruhig u. ergab reichliche Entwickelung von CO. Hier wie in allen Fällen haftete dem kohligen Rückstande hartnäckig ein Mg-Gehalt an. Dem Calciumcarbonat ähnlich verhalten sich die Carbonate von Ba u. Sr, nur ist die Reduktion von fast explosionsartiger Heftigkeit. Nachdem die mit CO_2 u. Carbonaten angestellten Verss. zweifellos auf eine verschieden feste Bindung der beiden O-Atome in der CO_2 hingedeutet hatten, wurde die Wirkung von Mg auf CO untersucht. Beim Glühen von Mg-Pulver im CO-Strome tritt bei Rotglut ein düsteres Erglühen u. sehr beträchtliche Wärmeentwickelung ein. Das erhaltene, mit HCl gereinigte Prod. besafs die Beschaffenheit des Rufses u. enthielt noch viel Mg.

Der Kohlenstoff scheint also die Neigung zu haben, sich mit dem Mg chemisch zu verbinden. Dafs dieses Mg wirklich chemisch gebunden ist, geht daraus hervor, dafs es nur beim Erwärmen mit Salpetersäure oder Königswasser unter NO-Entwickelung zur Lsg. gelangt. Beim Erhitzen des Mg-haltigen C bleibt zuletzt schneeweifses MgO zurück, u. zwar zeigt die Menge desselben eine gewisse Konstanz zwischen 25,29 u. 28,18% vom Gewichte der mit HCl behandelten u. bei 120° getrockneten kohligen M. Das würde auf die unwahrscheinliche Formel MgC_{10} führen, es scheint also doch nur ein inniges Gemenge eines nicht isolierbaren Kohlenstoffmagnesiums mit freiem C vorzuliegen. Die Neigung des Mg, sich mit C zu verbinden, zeigt sich auch beim Glühen eines Gemenges von Kienrufs u. Mg-Pulver im H-

Strome, wobei die Partikelchen des letzteren eine dunkle Färbung annehmen u. dann beim Auflösen in HCl eine übelriechende Wasserstoffverb. entwickeln.

Der Zweck eines anderweiten Vers. war dem Mg den C in statu nascendi zuzuführen u. auf diese Weise ein gesättigtes Kohlenstoffmagnesium darzustellen. Die Möglichkeit schien nach der Gleichung $CaCO_3 + 5Mg = Mg_2C + Ca + 3MgO$ gegeben, indes führte der Vers. zu keinem entscheidenden Resultate.

2. *Silicium.* Die Bildung von Siliciummagnesium ist schon mehrfach beobachtet worden, u. es erschien daher notwendig, sich zunächst mit den Entstehungsbedingungen u. den Eigenschaften dieser Verbb. genauer vertraut zu machen. Vf. hat durch Zusammenschmelzen der Elementarbestandteile die Verbb. Mg_2Si_3 (WÖHLER, GEUTHER) u. die normale Verb. Mg_2Si dargestellt. Beide waren sich im Ansehen u. Verhalten überaus ähnlich, u. man darf schliefsen, dafs Mg_2Si die eigentlich konstante Verb. ist, während Mg_2Si_3 ein Gemenge ist. Beide MgSi-Verbb. entwickeln mit HCl von 1,19 D. selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff u. gleichzeitig scheidet sich $Si_2H_2O_5$ (GEUTHER), vielleicht auch Siliciumameisensäureanhydrid, $Si_2H_2O_3$, oder Silikon, $Si_4H_4O_3$, ab. Ähnlich verhält sich Essigsäure u. verd. Schwefelsäure. Konz. Schwefelsäure u. Salpetersäure wirken heftig ein, Kalilauge ist ohne Einw., Salmiaklsg. führt unter schäumender H-Entwickelung in Lsg.:

$$2Mg_2Si + 8NH_4Cl + 3H_2O = 4MgCl_2 + Si_2H_2O_3 + 8NH_3 + 12H.$$

Das Siliciummagnesium wirkt auch zers. auf die Salze vieler Schwermetalle u. fällt das Metall, während Si teils amorph sich ausscheidet, teils als SiO_2 in Lsg. geht. Dabei entwickelt sich jederzeit etwas Wasserstoff.

Aus den Verss. des Vf's., bei welchen nach der Gleichung $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$ verfahren wurde, ist zu schliefsen, dafs das Si zwar ausgesprochene Neigung hat, sich mit dem Mg zu verbinden, dafs aber die Bild. von Siliciummagnesium sich nur bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur vollzieht, während bei genügend starker Erhitzung ausschliefslich amorphes Si u. MgO die Endprodukte bilden. Ein Siliciummonoxyd SiO existiert nicht. Auch gepulverte Silikate werden durch Mg unter lebhafter Glüherscheinung reduziert.

3. *Titan.* In der Erwartung, dafs die Titansäure durch Mg vollkommene Reduktion erleiden würde, wurde von der Gleichung $TiO_2 + 2Mg = Ti + 2MgO$ ausgegangen. Der Erfolg zeigte indes, dafs die Rk. nach $2TiO_2 + Mg = TiO + MgTiO_3$ verlief, dafs also neben Titanoxydul ein Titansäureenstatit gebildet wurde. Durch Abminderung des Mg-Zusatzes liefsen sich auch noch andere Titanoxyde ($Ti_2O_4.Ti_2O_3$) erhalten. Die Darst. eines Titanmagnesiums wollte indes auf keine Weise gelingen. Dagegen ist das Titan gleich dem Silicium im stande, ternäre Verbb. zu bilden, in welchen auch H u. O auftreten. Man erhält eine solche Verb. durch vorsichtige Einw. von W. u. HCl auf das Reduktionsprod. Die Formel dieser Verb. ergab sich als Ti_3HO_4, doch ist eine Wiederholung der Darst. u. Unters. nothwendig. Wichtig ist indes der Nachweis, dafs das Ti überhaupt im stande ist, eine den sogen. Siliciumoxyden ähnliche Verb. zu bilden, da es dadurch dem C u. Si in der vermuteten Weise nahe gerückt wird.

4. *Zirkonium.* Die Reduktion des Zirkonsäureanhydrids mit Magnesium ist durch PHIPSON bekannt, man weifs indes nicht, ob dieselbe glatt nach $ZrO_2 + 2Mg = Zr + 2MgO$ verläuft. Die Einw. verlief ruhig, ohne Feuererscheinung, u. das im H-Strome erkaltete Prod. besafs schwarze Farbe, war sehr leicht entzündlich u. enthielt nach Behandlung mit einer gesättigten Salmiaklsg. Wasserstoff, so dafs man es also auch hier mit einer H-haltigen Verb., ähnlich wie bei Si u. Ti, zu thun hatte. Die Bild. einer solchen setzt aber das Vorhandensein von nascierendem H, also von freiem Mg oder Zirkonmagnesium im ursprünglichen Glühprodukte voraus, u. deshalb wurde die Reduktion der Zirkonsäure unter absichtlicher Anwendung eines Mg-Überschusses

wiederholt. Das erhaltene schwarze Pulver wurde mit verd. HCl unter Abkühlung behandelt, wobei sich hauptsächlich H entwickelte, dem aber in geringer Menge ein auffallend unangenehm riechender Zirkonwasserstoff beigemengt schien. Bei dieser Behandlung ging nur Mg in Lsg. u. alles Zirkon blieb als feines, schwarzes Pulver im Rückstande. Die Unters. desselben führte zu der wahrscheinlichsten Formel $Zr_2H_2O_4$, welche indes noch der weiteren Bestätigung bedarf. Das Zirkon ist also wie das Titan im stande, den Siliciumoxyden ähnliche Verbb. zu bilden.

Es war nur noch festzustellen, ob sich Zirkonsäureanhydrid nach $ZrO_2 + Mg = ZrO + MgO$ in Zirkonmonoxyd überführen lasse. Das erhaltene schwarze Pulver wurde von Säuren nicht angegriffen, entzündete sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, verglimmte aber beim Erhitzen zu Zirkondioxyd. Als salzfähige Base dürfte das Zirkonmonoxyd, seinem Verhalten gegen Säuren nach zu schliefsen, nicht zu betrachten sein. (B. **23**. 2642—68. 15/9. [8/8.] Freiberg in S. Lab. der Bergakademie.) SACHSSE.

Frank Pullinger, *Die Wirkung des Zinks auf verdünnte Schwefelsäure.* Zink wurde aus reiner Handelsware durch wiederholte Dest. im Vakuum in Glasröhren rein dargestellt, wobei der Vor- u. Nachlauf der Dest. getrennt aufgefangen wurden. Zur Darst. von Kugeln wurde das Zink in Glasröhren geschmolzen, die mittels einer Kapillare mit einer hohlen Glaskugel verbunden waren; ehe das Metall schmolz, wurde evakuiert, u. das geschmolzene Metall flofs in die Kugel, die es ganz anfüllte. Um den Kugeln eine glatte Oberfläche zu geben, wurde sie in Königswasser gebracht, u. dessen Einw. wurde nach einiger Zeit durch Verd. mit viel W. aufgehoben. Die H_2SO_4 wurde durch blofses Erhitzen oder durch Erhitzen, während ein Strom von Luft, Wasserstoff oder CO_2 durchgeleitet wurde, gereinigt. Während die nicht erhitzte Säure (D. 1,18) 20 mg Zink von rauher Oberfläche in 30 Min. l., wurden durch die für sich u. durch die in einem Strome von Wasserstoff, CO_2, Luft erhitzte Säure bez. gelöst 3, 4, 5, 8 mg. Reines Zink mit vollkommen glatter Oberfläche wird durch verd., längere Zeit erhitzte H_2SO_4 nicht aufgelöst. Zufügung von Oxydanzien, wie Wasserstoffsuperoxyd u. Salpetersäure, beschleunigt die Auflösung von Zink; denselben Erfolg hat Anwendung einer vorher der Elektrolyse unterworfenen Säure. HJ verhindert die Auflösung des Zinks fast völlig, schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie: H_2S, SO_2, hydroschweflige Säure haben keine solche Einw. Ist die Oberfläche des Zinks rauh, so wird die Auflösung in verd. H_2SO_4 wahrscheinlich durch katalytische Einw. von Spuren von *Überschwefelsäure* hervorgerufen, u. eine von dieser ganz freie H_2SO_4 würde vermutlich Zink von rauher oder glatter Oberfläche überhaupt nicht lösen. (JCh. **57**. 815—28. Oxford. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Alfonso Cossa, *Ein neues Isomere des grünen Magnus'schen Salzes.* Die Ergebnisse der Unters. bestehen in folgendem: 1. Das Isomere des grünen MAGNUS'schen Salzes, d. i. das Hauptprod. bei der Einw. von Ammoniumnitrat auf das letztgenannte Salz, ist, entgegen der bisherigen Annahme, weder mit dem Platosaminchlorid, noch mit dem Platososemidiaminchlorid identisch. 2. Das Isomere ist eine Molekularverb. von 1 Mol. Platosodiaminchlorid mit 2 Mol. des Chlorids einer neuen Base (Platososemiamin), welche 1 Mol. Ammoniak enthällt. 3. Das Chlorid der neuen Base vermag ähnlich den anderen Platinosobasen durch Chlor in das Chlorid der entsprechenden Platinbase (Platinosemiamin) überzugehen. 4. Das Chlorid der neuen Base kann sich unter allmählicher Aufnahme von Ammoniak in die Chloride höherer Platinbasen (Platososemidiamin, Platosomonodiamin, Platosodiamin) verwandeln. 5. Das Chlorid der neuen Base läfst sich nach zwei einander entgegengesetzten Verfahren herstellen, nämlich einerseits durch Zusatz einer begrenzten Menge Ammoniak zu Platinchlorür, andererseits durch Ammoniakentziehung aus Platososemiaminchlorid. (B. **23**. 2503—9. 15/9. [29/7.] Turin. Lab. d. Ingenieurschule.) SACHSSE.

Organische Chemie.

Martin Freund u. Friedrich Lenze, *Über das Tertiärbutylcarbinol.* Vorläufige Mitteilung. Um den bisher noch unbekannten achten Alkohol der fünften Kohlenstoffreihe, das *Tertiärbutylcarbinol*, $(CH_3)_3C.CH_2OH$, zu erhalten, gingen die Vff. vom tertiären Butylalkohol aus, den sie nach BUTLEROW's Vorschrift in das Trimethylacetonitril überführten. Das Nitril wurde durch Hydroxylamin in das bei 115 bis 116° schm. *Amidoxim* übergeführt. Bei Reduktion des Nitrils mit Natrium in alkoh. Lsg. entsteht das *Tertiärbutylcarbinamin*, $(CH_3)_3C.CH_2.NH_2$, eine bei 82—83° sd., stark ammoniakalische Fl., die an der Luft schnell CO_2 ansieht. Der durch Digestion des Chlorhydrates mit Kaliumcyanat in wss. Lsg. erhaltene *Amylharnstoff* $CO<\begin{matrix}NH.CH_2.C(CH_3)_3\\NH_2\end{matrix}$, hat F. 145°, der *Phenylamylharnstoff* aus Phenylcyanat und dem Chlorhydrat hat F. 155°, der *Phenylamylsulfoharnstoff* aus Phenylsenföl u. dem Chlorhydrat schm. bei 136°. Das freie Amin giebt mit Oxaläther in äther. Lsg. das *Diamyloxamid*, $[CO.NH.CH_2.C(CH_3)_3]_2$, F. 165°. Das Tertiärbutylcarbinol wurde durch Umsetzung des Chlorhydrates des Amins mit Silbernitrat u. Erhitzen des Aminnitrits erhalten, über Pottasche u. entwässertem Kupfersulfat getrocknet u. destilliert. Es ist eine farblose, in W. etwas l. Fl. vom K. 102—103° u. D^{20}. 0,8122. Vff. wollen noch untersuchen, ob sich vielleicht neben dem primären A. ein sekundärer bildet. Als Nebenprod. der Darst. des Trimethylacetonitrils tritt eine bei 16° sd. Fl. auf, die sauerstofffrei ist u. noch näher untersucht werden soll. (B. **23**. 2865—69. Berl. Pharmakol. Inst.) BODLÄNDER.

K. Kraut, *Über die Bildung von Glykokoll aus Monochloressigsäure.* Vf. zeigte früher, daſs bei der Darst. von Äthylendiamin die Bild. von Nebenprodd. durch sehr groſsen Überschuſs von NH_3 vermieden wird. Entsprechendes gilt für die Darst. des Glykokolls, doch werden nur 50 % der möglichen Ausbeute erhalten, weil ein Teil der Monochloressigsäure in Formaldehyd (Hexamethylenamin) u. Ameisensäure zerfällt. (B. **23**. 2877. 15/9. [11/8.] Hannover.) WAGNER.

Eduard Buchner u. Hugo Witter, *Über symmetrische Trimethylentricarbonsäuren.* Aus Fumarsäureäther u. Diazoessigäther entsteht eine Säure $C_6H_6O_6$, welche als Trimethylentricarbonsäure aufgefaſst wurde (**88**. 1329). Dieser Annahme entspricht die Beständigkeit gegen Natriumamalgam u. BrH, ebenso beständig ist gegen BrH die *Cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure.* Die Trimethyltricarbonsäure ist identisch mit der *Pseudoakonitsäure* SCHACHERL's, dessen *Propargenyltetracarbonsäure* ist als *1,1,2,3-Trimethylentetracarbonsäure* zu bezeichnen. Die zweite mögliche Trimethylentricarbonsäure konnten die Vff. aus Maleïnsäureäther und Diazoessigäther nicht erhalten, es entstand dieselbe Säure wie aus Fumarsäureäther. Die isomere Säure liegt wahrscheinlich in der Säure vor, welche PERKIN aus Dibrombernsteinsäureäther und Natriummalonsäureäther erhielt. (B. **23**. 2583—85. 15/9. [12/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

A. Günther und **B. Tollens**, *Fucose, ein der Rhamnose isomerer Zucker aus Seetang.* Aus dem der Hydrolyse unterworfenen Fucus erhält man ein sirupartiges Prod., welches in das Hydrazon umgewandelt wird. Letzteres wurde nach den von FISCHER u. HIRSCHBERGER für das Mannose-Hydrazon gegebenen Vorschriften gereinigt und zerlegt. Der Zucker ist sll., schmeckt süſs, krystallisiert nach Art der Lävulose langsam, bildet deutliche mikroskopische Nadeln und Blätter und besitzt die Zus. $C_6H_{12}O_5$ der Rhamnose. Die *Fucose* dreht stark links u. zeigt anfänglich starke Multirotation, denn die Anfangsdrehung war fast — 112°, die Enddrehung — 77°. Beim Destillieren mit Salzsäure liefert die Fucose Tröpfchen von Methyl-

furfurol, welches durch seine Rkk. bestimmt nachgewiesen wurde. Alkal. Cu-Lsg. wird stark reduziert, doch anders als z. B. durch Dextrose (1 ccm FEHLING'sche Lsg. = 6—7 mg Fucose). Die übrigen Rkk. sind die allgemeinen der Zuckerarten. Mit dem Phloroglucin-, dem Resorcin- und dem Orcinreagens tritt zwar Gelb-, aber keine Rotfärbung u. keine besondere Spektralerscheinung auf. Das Hydrazon schm. bei gegen 170°, das Osazon bei gegen 159°. Aus dem Obigen folgt, daſs die Fucose ein mit der Rhamnose gleich zusammengesetzter, aber völlig von ihr verschiedener Zucker ist. (B. **23**. 2585—86. 15/9. [14/8.].) SACHSSE.

Emil Fischer, *Die optischen Isomeren des Traubenzuckers, Glykonsäure und Zuckersäure.* Wie früher (**90**. I. 757) gezeigt, verwandelt sich die d-Mannonsäure beim Erhitzen mit Chinolin teilweise in Glykonsäure, welche durch Reduktion in Traubenzucker übergeführt werden kann. Ganz das gleiche Verfahren führt von der l. Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure) zu den optisch isomeren Verbb., welche Vf. l. Glykonsäure u. l. Glykose nennt. Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus beiden die l. Zuckersäure. Diese Glieder der l. Reihe sind den bekannten Verbb. auſserordentlich ähnlich u. vereinigen sich mit denselben zu drei optisch inaktiven Verbb., welche als i-Glykose, i-Glykonsäure u. i-Zuckersäure bezeichnet werden. Die Bereitung der l. Glykonsäure aus der l. Mannonsäure ist wegen der kleinen Ausbeuten recht mühsam. Glücklicherweise findet sich dieselbe Säure in reichlicher Menge in den Mutterlaugen, welche bei der Darst. der l. Mannonsäure aus Arabinose erhalten werden.

Nach Schilderung der Darst. der *l. Glykonsäure* aus Arabinose beschreibt Verf. deren Eigenschaften. Die freie Säure verwandelt sich beim Kochen ihrer wss. Lsg. zum Teil in das Lakton. Beim Abdampfen bleibt deshalb ein Gemisch von Lakton u. Säure, als farbloser Sirup, welcher bisher nicht krystallinisch erhalten wurde, u. welcher, in W. gelöst, sehr stark nach links dreht. Das Kalksalz hat über Schwefelsäure getrocknet die Formel $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ und unterscheidet sich mithin durch die Zus. von dem Kalksalz der d-Glykose, welches, wenigstens in der Regel 1 Mol. W. enthält, das selbst bei 100° nicht entweicht. Das $[\alpha]_D$ des l. glykonsauren Calciums ist $-6{,}64°$ bei 20°, während das Kalksalz der d-Glykonsäure nach rechts dreht, $[\alpha]_D = 6{,}66$. (HERZFELD fand nur $+ 5{,}94°$). Birotation wurde in keinem der beiden Fälle beobachtet. Zur Unterscheidung beider Glykonsäuren wandelt man dieselben durch Kochen der Kalksalze in wss. Lsg. mit Salzsäure in die Laktone um, deren Drehungsvermögen nach rechts, resp. nach links viel stärker ist als das der Säuren.

Das Phenylhydrazid der l. Glykonsäure erhält man aus der freien Säure oder dem Kalksalze durch Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin. Es bildet farblose, glänzende, kleine Tafeln oder Prismen, welche bei raschem Erhitzen gegen 200° unter Zers. schm. und die normale Zus. $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$ haben.

Die teilweise Verwandlung der l. Mannonsäure in die l. Glykonsäure findet ebenso wie in der d-Reihe beim Erhitzen mit Chinolin statt.

Die Verwandlung der l. Glykonsäure in l. Mannonsäure gelingt unter den gleichen Bedingungen wie die umgekehrte Rk. durch Erhitzen der l. Glykonsäure mit Chinolin. Die Erkennung der l. Mannonsäure ist hier viel leichter, denn sie scheidet sich aus dem Gemische der zum Sirup verdampften Säure beim längeren Stehen als Lakton aus.

Die *i-Glykonsäure* besitzt ähnliche Eigenschaften wie die beiden Komponenten. Beim Abdampfen ihrer wss. Lsg. bleibt ein farbloser Sirup, welcher ein Gemisch von Säure u. Lakton ist. Charakteristisch ist das Kalksalz. Löst man äquivalente Teile von d- und l-glykonsaurem Calcium in W. und verdampft langsam, so beginnt bei starker Konzentration die Krystallisation. Die Analyse stimmt am besten auf die Formel $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Das i-glykonsaure Calcium unterscheidet sich von

den beiden Komponenten durch seine geringere Löslichkeit in h. W. u. durch s optische Passivität. Dasselbe gilt für die Säure und das Lakton. Auch das i- konsäurephenylhydrazid unterscheidet sich durch sein Aussehen von den Deri der beiden aktiven Säuren und durch seinen niedrigeren F., welcher bei 188— liegt, mithin etwa 10° niedriger als der F. jener Derivate.

Die i-Mannonsäure verwandelt sich unter gleichen Bedingungen wie die bei Komponenten teilweise in die stereoisomere inaktive Verb.

Die *l-Glykose* wird durch Reduktion des l-glykonsauren Kalkes erhalten. selbe ist dem Traubenzucker aufserordentlich ähnlich, bildet kleine, harte, prismati Krystalle, welche bei 141—143° schm., schmeckt rein süfs u. ist in W. ll., in a A. wl. Ihr $[\alpha]_D$ ist gleich −51,4°. Die Differenz zwischen dieser Zahl u. dem [des Traubenzuckers + 52,6° liegt bei der kleinen für den Vers. verwandten innerhalb der Beobachtungsfehler. Die l-Glykose giebt mit essigsaurem Phe hydrazin in k. wss. Lsg. keinen Nd. Beim Erhitzen erfolgt sehr bald die Abs dung von l-Phenylglykosazon. Endlich bildet sie mit Diphenylhydrazin ein in k wl., charakteristisches Hydrazon, $C_6H_{12}O_5.N.N(C_6H_5)_2$. Die Verb. ist wiederum Derivat des Traubenzuckers bis zum Verwechseln ähnlich u. besitzt auch dens F. 162—163°. Die l-Glykose scheint ebensowenig gärungsfähig zu sein, wie di Mannose und die l-Fruktose.

Die *i-Glykose* entsteht sowohl beim Zusammenbringen von d- u. l-Glykose, durch Reduktion der i-Glykonsäure. Der inaktive Zucker bildet einen farblosen rup, welcher in W. ll., in A. swl. ist. Charakteristisch ist auch hier das Diphe hydrazon, feine, glänzende Blättchen, welche bei 132—133° schm., von der Z $C_6H_{12}O_5.N.N(C_6H_5)_2$. Gegen Bierhefe verhält sich der Zucker wie i-Mannose und Fruktose, er geht sehr bald in Gärung über, nach deren Vollendung die l-Glyk zurückbleibt.

Die *l-Zuckersäure* entsteht wie die gewöhnliche Zuckersäure aus der l-Glyk säure beim Erwärmen mit Salpetersäure. Das Kalisalz, $C_6H_9O_8K$, der l-Zuckers ist so leicht zu erkennen, dafs seine Bildung die schärfste Rk. auf l-Glykons bildet. Erwärmt man die Lsg. desselben oder der freien l-Glykonsäure mit e saurem Phenylhydrazin, so scheidet sich das Doppelhydrazid in feinen, fast farblo Blättchen ab, welche bei 213—214° unter Zers. schm.

Die *i-Zuckersäure* entsteht, wenn man gleiche Mengen von d- u. l-zuckersaur Kalium in wenig h. W. auflöst, wobei sich das Salz beim Abkühlen krystallinisch ausscheidet. Die i-Zuckersäure kann auch direkt aus der i-Glykonsäure durch Ox dation gewonnen werden.

Die inaktive i-Zuckersäure ist durch die Form der Krystalle des sauren K-Salzes bei einiger Übung von den beiden anderen wohl zu unterscheiden. Dagegen sind die letzteren bis zum Verwechseln ähnlich. Hier bleibt nur die optische Untersuchung übrig, wobei man am besten durch Kochen der gel. Salze mit einer Mineralsäure erst in Laktone überführt, deren Drehungsvermögen auch hier viel stärker ist als das der Säuren oder Salze. (B. **23**. 2611—24. 15/9. [4/8.] Würzburg. Lab. d. Univ.) Sachsse.

Emil Fischer, *Einige Säuren der Zuckergruppe.* Verf. hat das Lakton der d-Glykonsäure isoliert, um es mit dem Lakton der d-Mannonsäure vergleichen zu können. Dasselbe hat die Formel $C_6H_{10}O_6$ u. schm. nicht ganz konstant zwischen 130 u. 135°. Zum Unterschiede von dem Mannonsäurelakton ist es in h. A. recht ll. Es dreht nach rechts, u. zwar stärker als das letztere, gefunden wurde $[\alpha]_D$ = + 68,2°, indes ist die Zahl mit einem kleinen Fehler behaftet, weil das Präparat ganz schwach sauer reagierte und mithin eine Spur freier Säure enthielt. Nach 24 Stunden war die Drehung von 5,4 auf 5,08° zurückgegangen, und die Lsg. reagierte jetzt ziemlich stark sauer, offenbar weil ein Teil des Laktons inzwischen in die Säure

zurückverwandelt war. Das Drehungsvermögen der d-Glykonsäure ist von HERZBERG unrichtig bestimmt worden, da dessen Lsg. der Säure schon Lakton enthalten mufste, dessen Drehungsvermögen nach den obigen Bestimmungen sehr stark ist. Die freie d-Glykonsäure scheint ganz schwach nach links zu drehen, die Drehung geht aber nach und nach nach rechts über, weil die Säure schon bei niederer Temperatur zum Teil in das Lakton übergeht. Umgekehrt verändern auch manche Laktone dieser Gruppe ihr Drehungsvermögen, wenn sie in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, weil sie teilweise in die Säure übergehen. Vf. glaubt, dafs auf dieselbe Weise auch die sogen. Birotation der Zuckerarten zu erklären ist. Alle Beobachtungen sprechen z. B. dafür, dafs der wasserfreie Traubenzucker sich in W. zunächst als $C_6H_{12}O_6$ l. und dann allmählich in den siebenwertigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ übergeht.

Für die beiden Glykonsäuren sind die Kalksalze charakteristisch. Zum Vergleich war es wünschenswert, die entsprechenden Verbb. der Mannonsäuren kennen zu lernen. Das Salz der d-Mannonsäure ist bereits früher (**90**. I. 257) beschrieben worden, während die Kalkverb. der l-Mannonsäure von KILIANI nur als amorphe M. gewonnen wurde. Vf. hat dieses Salz ebenfalls krystallinisch in Form kleiner, glänzender, meist kugelförmig verwachsener Nadeln erhalten, die in k. W. wl., in h. W. ll. sind. Zus. $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3H_2O$.

Erhitzt man eine nicht zu verd. Lsg. der freien Arabonsäure oder des Laktons oder des Kalksalzes mit Phenylhydrazin und Essigsäure, so fällt das *Arabonsäurephenylhydrazid*, $C_5H_9O_5.N_2H_3.C_6H_5$, als gelbgefärbte Krystallmasse aus, welche gegen 215° unter Zers. schm.

Nach den Unterss. von TOLLENS u. WHEELER gehört die Xylose zu den Pentosen. In diesem Falle mufs durch Anlagerung von Blausäure und Reduktion der Carbonsäure eine der bekannten Hexosen oder ein Isomeres derselben darzustellen sein. In der That gelingt die Vereinigung des Zuckers mit Blausäure, und die Xylosecarbonsäure ist durch das basische Barytsalz gekennzeichnet. Dasselbe ist in k. W. wl., aus h. W. umkrystallisierbar, Zus. $C_6H_{11}O_7.Ba.OH$. Durch Ausfällen des Ba und Eindampfen erhält man ein Gemisch von Säure und Lakton, aus welchem durch Reduktion mit Na-Amalgam ein Zucker entsteht, dessen Osazon von den bisher bekannten Hexosazonen verschieden ist. (B. **23**. 2625—28. 15/9. [4/8.] Würzburg. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

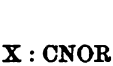
W. E. Stone, *Kohlehydrate des Pfirsichgummis*. (B. **23**. 2574—76. 15/9. — C. **90**. II. 233.) SACHSSE.

E. Schulze, *Chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen*. Die Angabe, dafs die Cellulose bei Behandlung mit Mineralsäuren nur Traubenzucker liefere, gründet sich lediglich auf Verss. mit Baumwollcellulose. Nachdem aber der Nachweis geliefert worden ist, dafs viele Zellwandungen neben einem nach seinem Verhalten gegen Säuren für Cellulose zu erklärenden Anteil auch Kohlehydrate enthalten, welche beim Erhitzen mit verd. Säuren rasch gelöst werden u. dabei Galaktose, Mannose u. Pentaglykosen liefern, mufs die Frage, ob der in verd. Säuren unl. Teil der Zellwände (die eigentliche Cellulose) nur Traubenzucker oder daneben auch andere Glykosen liefert, als eine offene bezeichnet werden. Einen Beitrag hierzu soll die vorliegende Unters. liefern. Es wurde hierbei aus entschälten Erbsen- u. Lupinensamen, Kaffeebohnen, Weizenkleie, Kokosnufskuchen, Lupinensamenschalen Cellulose (dieses Wort im alten Sinne genommen) durch Behandlung mit Säuren, zum Teil auch mit dem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat dargestellt und diese Cellulose dann nach der von FLECHSIG gegebenen Vorschrift durch starke Schwefelsäure in Glykose übergeführt. In drei Fällen, nämlich bei der Bearbeitung von entschälten Lupinensamen, von Lupinenschalen u. von Weizenkleie wurde nur Trauben-

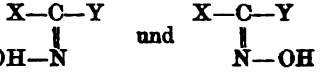
zucker erhalten, indes war das Verhalten der Cellulose aus den Schalen bei d Verzuckerung ein solches, daſs das gleichzeitige Vorhandensein einer Pentaglyk wenigstens wahrscheinlich war, obgleich sie nicht in Substanz dargestellt we konnte. Dagegen lieſs sich aus der durch Verarbeitung von Kaffeebohnen erhalt Cellulose mittels Hydrolyse neben Glykose auch eine sehr beträchtliche Menge v Mannose erhalten. Diese Cellulose schloſs also auch ein Anhydrid der Mannose e wie die Cellulose im engeren Sinne als Anhydrid der Glykose anzusehen ist. In schien die Widerstandsfähigkeit jenes Mannoseanhydrids gegen heiſse verd. Mine säuren weniger groſs zu sein, als diejenige der gewöhnlichen Cellulose. Auch d Verhalten des aus Kokosnuſscellulose erhaltenen Glykosesirups deutete auf die Ge von Mannose hin. Keines der bei der Hydrolyse der Cellulose erhaltenen Glyk präparate gab beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure. Galaktose fehlte da nach in allen Fällen. (B. **23**. 2579—83. 15/9. [12/8.] Zürich. Agrikulturchem. La d. Polytechn.) SACHSSE.

Friedrich Kraft, *Über Synthesen mit Natriumurethan.* Na löst sich a einer Beobachtung von HANTZSCH leicht in einer äther. Urethanlsg. zu Natri urethan. Halogenalkyle wirken hierauf nur schwer ein, noch weniger leicht Chlore ester, günstiger verläuft die Einw. des Chlorkohlensäureesters u. wahrscheinlich a Säurechloride. Erhalten wurde mit Jodmethyl Methylurethan, mit Chlorkohlensä ester *Imidodicarbonsäurediäthylester*, $NH(COOC_2H_5)_2$, F. 50°, K. 215°. Als d Nebenprod. entsteht Cyanursäure. (B. **23**. 2785—87. 15/9. [15/8.] Zürich. HANTZSCH Laboratorium.) WAGNER.

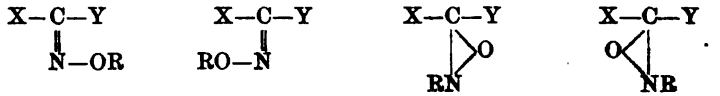
A. Hantzsch und **Alfred Werner**, *Bemerkungen über stereochemisch isom Stickstoffverbindungen.* Die Isomerieverhältnisse der Oxime stellen sich nach d Theorie und den Unterss. der Vff. so, daſs 1. die Oxime X : CNOH als Tautom



reagieren und zwei Alkylderivate, nämlich X : CNOR und X : C(O)N.R, liefe sog. Sauerstoffäther u. Stickstoffäther, 2. daſs gewisse asymmetrische Oxime in ster



chemischen Isomeren im Sinne der Formeln und kommen, und 3. daſs in diesem Falle vier Äther, je zwei Stickstoffäther und z Sauerstoffäther, bestehen können:



V. MEYER und AUWERS hatten nun eingewendet, da derartige stereochemische Iso merie lediglich bei Hydroxylaminderivaten beobachtet sei, so müsse man die Ursach in der Asymmetrie nicht des Stickstoffes, sondern des Hydroxylamins suchen, welch im Sinne der Formeln:

und

Raumisomerie verursachen könne (**90**. II. 343). Gegen diese Annahme führen Vff. an: die Nichtexistenz optisch aktiver Derivate, die allerdings, aber weniger zwingend auch durch ihre Theorie vorherzusehen sei, ferner die Nichterklärbarkeit isomerer Stickstoffäther (vgl. **90**. II. 343). Auch glauben sie, die Isomeren nach MEYER würden nur Phasen intramolekularer Atombewegung vorstellen, welche durch Rotation des H-Atoms um die Axe

O—N ineinander übergehen müssen. Endlich glauben sie, daſs, wenn der Hydroxylwasserstoff durch den Stickstoff aus der Ebene abgelenkt werde, dies auch und noch mehr für den Hydroxylsauerstoff u. den Amidowasserstoff gelten müsse, hierdurch ergäbe sich aber nur ein Spezialfall ihrer Hypothese. Vff. entwickeln weiter, daſs BEHREND's Annahme (**90**. I. 660) weniger gut die Thatsachen erklärt, daſs ihre Auffassung sich ganz an die von VAN'T HOFF und WISLICENUS anlehnt, und daſs ihre Hypothese keineswegs abhängig ist von speziellen Annahmen über die Lage der Valenzen im Stickstoffatom, sondern sich auf allgemeine Symmetrieverhältnisse zurückführen läſst. (B. **23**. 2764—69. 15/9. [15/8.].) WAGNER.

A. Hantzsch, *Versuche zur Stereochemie des Stickstoffes.* Daſs stereochemisch isomere Stickstoffverbb. vorkommen, darf als zweifellos betrachtet werden, festzustellen bleiben die Bedingungen, unter denen diese räumliche Isomerie auftritt.

1. Die Frage, ob das Stickstoffatom auch in Ammoniak u. Hydrazinderivaten etc. Veranlassung zu räumlicher Isomerie giebt, ist noch offen (vgl. KRAFT weiter unten). 2. Es ist bis jetzt nicht gelungen, stereochemische Isomerie nachzuweisen bei anderen Körpern als Oximen, welche eine Doppelbindung zwischen N und C enthalten. So bleiben erfolglos Verss. zur Kondensation von Urethan mit Carbonylverbb., sowie Verss. mit Benzylidenanilin (nächstes Referat). Endlich war es auch nicht möglich, aus Nitrilen Verbb. im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ XC \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} Y \\ | \\ Z \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} NY \\ \| \\ XCZ \end{matrix}$$

zu erzeugen.

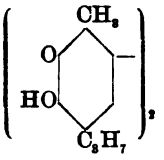
3. Von Oximen existieren Isomere wahrscheinlich bei den meisten einfachen aromatischen Aldehyden und as-Ketonen mit ihren m- u. p-Substitutionsprodd., ferner bei aromatischen Diketonen vom Typus des Benzils u. bei der Phenylglyoxylsäure. Dagegen existiert nur ein Oxim a) bei den Aldehyden und Ketonen der Fettreihe sowie allen Substanzen, welche ein Alkyl der Fettreihe mit dem Carbonyl verbunden erhalten, b) den o-substituierten arom. Aldehyden u. Ketonen, c) bei ringförmig konstituierten Carbonylverbb. Ein Oxim fehlt überhaupt wahrscheinlich bei allen Verbb., welche in beiden o-Stellen zum Carbonyl substituiert sind. Zu KEHRMANN's Darst. (**90**. II. 483) bemerkt Vf., daſs voraussichtlich weniger die Molekulargröſse als die räumliche Konfiguration des Radikals das ursächliche Moment für die Existenzfähigkeit des Isomeren ist. (B. **23**, 2769—73. 15/9. [15/8.] Zürich.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen.* Vf. untersuchte Benzylidenanilin in der Hoffnung, durch Br eine isomere Verb. zu gewinnen, nach Analogie der Umwandlung der Tolane. Allerdings entsteht ein Dibromid $C_{13}H_{11}NBr_2$, wenn Br zur CS_2-Lsg. von Benzylidenanilin gefügt wird, doch kann demselben das Br nur als BrH entzogen werden. Entsprechend verhält sich das Jodid u. das Chlorhydrat. Auch Verss. zur Erzeugung stereoisomerer Verbb. aus substituierten Benzaldehyden und substituierten Anilinen, welche den Dinitrostilbenen BISCHOFF's **88**. 1180 vergleichbar wären, blieben erfolglos. (B. **23**. 2773—76. 15/9. [15/8.].) WAGNER.

Friedrich Kraft, *Zur Frage des asymmetrischen Stickstoffatomes.* Vf. untersuchte, ob asymmetrische Derivate des Ammoniaks existieren, indem er Derivate desselben in Form weinsaurer Salze in optisch aktive Derivate zu spalten versuchte. Die Verss. wurden mit Äthylbenzylamin u. p-Tolylhydrazin ausgeführt, hatten aber keinen Erfolg. Bemerkenswert ist, daſs auch die Spaltung des α-Phenyläthylamins, welches ein asymmetrisches C-Atom enthält, auf diesem Wege nicht gelang. Durch Reduktion stereochemisch isomerer Oxime ebensolche Amine zu erhalten, ist, wenig-

stens bei den Benzilmonoximen, ebenfalls mifsglückt, das Reduktionsprod. wu
beiden Fällen dasselbe Diphenyloxäthylamin. (B. **23**. 2780—87. 15/9. [15
WAGNER

J. Messinger und **N. Pickersgill**, *Über Reduktionsprodukte jodierter Ph*
MESSINGER hat mit VORTMANN (**89**. II. 749) jodierte Diphenole beschrieben. I
man das dort aufgeführte Thymoljodid in Ä. und vers. dann mit alkoh. KHO u
allmählich mit Zn-Staub, so tritt in der Kälte bereits Reduktion ein, die aber du
langes Erhitzen (zwei Tage) auf dem Wasserbade beendet werden mufs. Man filtri
engt ein bis zur Bild. einer Harzhaut, filtriert, säuert an, kocht den Nd. mit NaO
fällt die Lsg. mit H_2SO_4 und destilliert mit Wasserdampf Verunreinigungen a
Durch Kochen der alkoh. Lsg. mit Tierkohle u. wiederholtes Fällen der alkoh. L
mit W. wird die Verb. — Dithymol — rein erhalten.

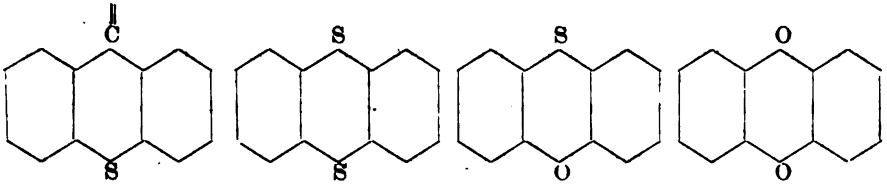


Dithymol, $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$, Nädelchen aus verd. A. o
wss. Essigsäure, F. 160°; Benzoylester, $C_{34}H_{34}O_4$, Täfelchen
Bzl.-A., F. 209—210°, ll. in Bzl., Chlf., swl. in A., Ä.
Acetat, $C_{24}H_{30}O_4$, Nädelchen aus verd. wss. A., F. 113—1
ll. in A., Ä., Bzl., Lg., Chlf. Ein Nitrosoderivat konnte
erhalten werden, es ist also wahrscheinlich, dafs die be
Thymolreste mit der p-Stelle zum Hydroxyl aneinander ge
den sind. (B. **23**. 2761—64. 15/9. [14/8.] Aachen. Anorg. Labor. d. techn. Ho
schule.) WAGNER.

Otto Kym, *Thioderivate einiger aromatischer Amine*. Vf. erwähnt zunäch
im Nachtrage zu **88**. 1506 des *Benzoylthio-β-dinaphtylamins*, $S(C_{10}H_6)_2NC_7H_5$
Dasselbe wird dargestellt aus Benzoësäureanhydrid u. Thio-β-dinaphtylamin. B
gelbe, fast weifse, büschlige Nadeln, F. 196—197°, leicht löslich in Bzl., w
l. in A. *Methylthio-β-dinaphtylamin*, $S(C_{10}H_6)_2NCH_3$. Bereitet aus Thio-β-dinaph
amin mit Jodmethyl. Citronengelbe Blättchen oder mitunter feine, gleichfarb
Nädelchen. F. 284—285°. Noch am besten l. in sd. Toluol. Derselbe Thioki
wurde erhalten aus dem Methyl-β-dinaphtylamin durch Erhitzen mit Schwefel, f
in Benzollösung mit zweifach und einfach Chlorschwefel. Die Bildung einer Di
verbindung ist bei letzterer Rk. nicht nachzuweisen. *Äthylthio-β-dinaphtyla*
$S(C_{10}H_6)_2NC_2H_5$, dargestellt nach gleichen Methoden, wie die entsprechende Meth
verbindung, kleine, büschlige, hellgelbliche Nadeln. F. 212—213°, ll. in sd. Bz
Toluol. *Thiophenyl-α-naphtylamin*, $S<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. Bereitet durch Schwefelung d
Phenyl-α-naphtylamins oberhalb 200°. Dunkle, harzige Nebenprodd., Ausbeute s
lich, kleine gelbe, glänzende Blättchen. F. 137—138°, ll. in A. und besonders
Benzollösung, in konz. Schwefelsäure tiefblau. Durch Erhitzen der Thioverb. m
Kupfer wird dargestellt: *Phenyl-α-naphtylcarbazol*, $\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. Kleine glänzend
lichtgelblich-grünliche, im Lichte schwach hellgelblich werdende Blättchen. F. 229°
Im heifsen Eisessig u. besonders Bzl. ll., Schwefelsäurelsg. lebhaft grün. *Thiophenyl-β-naphtylamin*. Dargestellt analog der vorerwähnten α-Thioverb. Hellgelbe, glän
zende, ziemlich derbe Nadeln, F. 178°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen de
isomeren Thio-α-amins. Konzentrierte Schwefelsäure wird dunkelblau u. bei Salpeter
säurezugabe tief violett gefärbt. Kupfer wirkt auf Thiophenyl-β-naphtylamin nur
schwer ein, daher war das entsprechende Carbazol nicht rein zu erhalten. Carbazol
und Schwefel entwickeln beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. Doch entstand kein
Thiocarbazol, nur kohlige Substanz und noch unverändertes Carbazol waren nachzu
weisen. (B. **23**. 2458—68. 15/9. [9/7.] Zürich. Labor. Merz.) SACHSE.

J. H. Ziegler, *Methode zur Darstellung aromatischer Sulfide von bestimmter*

Konstitution und des Thioxanthons. Die Erforschung der organischen Farbstoffe hat die Thatsache zu Tage gefördert, daſs sich die meisten derselben von zwei oder mehreren durch ein oder zwei Atome verbundenen ringförmigen Systemen ableiten. Diese Erkenntnis muſste zur Aufsuchung ähnlicher Konfigurationen auffordern, wohin gehören die Systeme:



Vf. hat die Lösung der obigen Aufgabe begonnen, die aber äuſserer Verhältnisse wegen unterbrochen wurde und nun von anderer Seite fortgesetzt wird. Die vorstehende Mitteilung umfaſst die bisherigen Resultate des Vfs. Von dem ersten der oben angeführten Schemata liegt in dem von BECKMANN (B. **6**. 1112) durch Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Benzophenon erhaltenen Derivate ein Beispiel vor. Das ihm ähnliche, einfachere, dem Xanthon entsprechende System läſst sich aus ihm nicht erhalten, da es nicht gelingt, das Sulfon zum Sulfid zu reduzieren. Anderweite Versa. verschiedener Forscher haben indes gezeigt, daſs die aromatischen Thiophenole nicht den Phenolen analog unter Bildung von Azokörpern auf Diazoverbb. einwirken, sondern daſs hierbei quantitativ Sulfide entstehen. Da zur Zeit viele aromatische Thiophenole bekannt u. leicht zugänglich geworden sind, so ist die Möglichkeit zur Synthese einer groſsen Menge substituierter Sulfide von bestimmter Konstitution gegeben. Vf. hat *Phenylsulfid* durch Einw. molekularer Mengen von Thiophenolnatrium und Diazobenzolchlorid erhalten. Die *Sulfide* aus *Diazo-o-toluol, -p-toluol, -β-naphtalin* und *Thiophenol* stellen von 290—310° destillierende Öle, das *Phenyl-α-naphtylsulfid* schöne, bei 49° schm. Blättchen dar. Die entsprechenden Diazoäther sind zum Teil beständiger wie der Diazobenzoläther. Durch Einführung von p-Diazoacetanilid in die Rk. wurde *p-Acetamidodiphenylsulfid* erhalten, ll. in A., schneeweiſse Krystalle, die bei 144° schm. Durch Verseifung entsteht die bei 97° schm., aus A. in schwach bräunlichen Nadeln krystallisierende Base.

Die Darst. des *Thioxanthons* vollzieht sich in drei Phasen. Ein Molekül des Thiophenats giebt mit der molekularen Menge diazotierter Anthranilsäure den Diazothiophenoläther, der mit Alkalien die Diphenylsulfidorthocarbonsäure liefert. Die freie Säure ist in W. unl., ll. in A. u. Bzl., sowie in Eisessig. F. 165,5°, in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll hellgrüner Fluoreszenz l., dabei in das Keton übergehend. Eingieſsen in viel k. W. scheidet das in Alkalien unl. Thioxanthon ab. Dasselbe l. sich leicht in Eisessig, Schwefelkohlenstoff u. Bzl. u. krystallisiert aus den letzteren Lösungsmitteln in schönen, intensivgelben Nadeln vom F. 203—205°. Nach Reinigung durch Sublimation ist die Verb. fast farblos u. schm. dann bei 207°. K. bei 371—373°. Sie ist ausgezeichnet durch die intensive Fluoreszenz ihrer im durchfallenden Lichte gelben, schwefelsauren Lsg. (B. **23**. 2469—72. 15/9. [Juli.] Paris. St Denis.) SACHSSE.

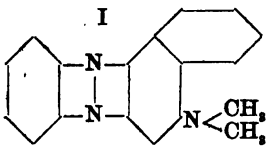
J. H. Ziegler, *Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen, Synthese des Tetraphenylthiophens.* Beim Erhitzen von 2 Mol. Phenylessigsäure mit 1 Mol. Schwefel fängt bei 220° eine lebhafte H_2S-Entwickelung an, welche nach allmählicher Steigerung der Temperatur auf 260° nach einigen Stunden aufhört. Das Prod. ist weiſs, krystallinisch und schm. bei 181—182°, nach der Analyse ist es *Tetraphenylthiophen*, $C_{28}H_{20}S$. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung: $4C_8H_8O_2 + 7S = C_{28}H_{20}S + 4CO_2 + 6H_2S$. Desoxybenzoin und Schwefel, unter denselben Verhält-

nissen geschmolzen, geben dieselbe Substanz: $2C_{14}H_{12}O + S = C_{28}H_{26}S + 2H_2O$. Das Tetraphenylthiophen zeigt sich gegen chemische Agenzien sehr beständig, mit konz. Salpetersäure bildet es ein Tetranitroderivat. (B. **23**. 2472—76. 15/9. [Juli.] Paris. St. Denis.) SACHSER.

Heinrich Goldschmidt u. **Heinrich W. Ernst**, *Über o-Anisamin u. Salicylamin.* Salicylamin, $C_6H_4(OH).CH_2NH_2$, wurde (**87**. 630) in geringer Ausbeute durch Reduktion von Salicylaldoxim mit Natriumamalgam und Essigsäure erhalten. Vff. haben jetzt o-Anisaldoxim, $C_6H_4(OCH_3)CHNOH$, dargestellt, dies reduziert und aus dem erhaltenen o-Methoxybenzylamin oder o-Anisamin durch Abspaltung des Methyls Salicylamin erhalten.

o-Anisaldoxim, $C_6H_4(OCH_3)CHNOH$, Nadeln aus h. A., F. 92°, aus dem Chlorhydrat regeneriert Soda das Oxim; *Carbanilido-o-Anisaldoxim*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, Nädelchen, F. 105°, *o-Anisamin*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2NH_2$, fl., K_{724}. 224°, ll. in W. etc., zieht stark CO_2 an, Chlorhydrat, $C_8H_{11}NO,HCl$, kleine Prismen aus A., F. 150°, sll. in W.; $(C_8H_{11}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, goldgelbe Blättchen aus h. W., F. 187°; *o-Anisylacetamid*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2NH.C_2H_3O$, Nadeln aus A., F. 97°, ll. in A. und Ä.; *o-Anisylharnstoff*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2.NH.CONH_2$, Nadeln aus h. W., F. 127°; *o-Anisylphenylharnstoff*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2.NH.CO.NHC_6H_5$, Nadeln aus A., F. 145°, ll. in A. u. Ä., weniger in Bzl.; *o-Oxybenzylamin* (*Salicylamin*), Nädelchen aus Ä., F. 121°, l. in Alkali, die Salze geben mit $FeCl_3$ Blaufärbung, Chlorhydrat, C_7H_9NO,HCl, Nadeln aus A., sll. in W., $(C_7H_9NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, goldgelbe Nädelchen, zll. in W., F. 197° unter Zers., *o-Oxybenzylacetamid*, $C_6H_4(OH)CH_2:NH.C_2H_3O$, Nadeln, F. 140°, hat Phenolcharakter, eine zweite Acetylgruppe konnte nicht eingeführt werden; *o-Oxybenzylharnstoff*, $C_6H_4(OH)CH_2.NH.CONH_2$, Prismen aus A., F. 170°, ll. in h. W., in A. u. Alkali; *o-Oxybenzylphenylharnstoff*, $C_6H_4(OH).CH_2NH.CONHC_6H_5$, Nadeln aus A., F. 155°, l. in A., Ä., Bzl., hat ebenfalls noch Phenolcharakter. (B. **23**. 2740—46. 15/9. [14/8.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

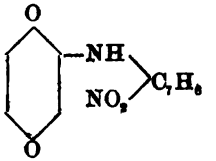
Otto Fischer u. **Eduard Hepp**, *Oxydationsprodukte von o-Diaminen und o-Amidophenolen.* III. (**90**. I. 903.) Die von KEHRMANN (**90**. II. 385) aufgestellte Imidformel für das Eurhodin ist vielleicht mit der Amidoformel der Vff. I tautomer. Das Verhalten der Naphteurhodine ist der Annahme einer Amidogruppe viel mehr entsprechend als der Imidformel. Namentlich beweist die Bild. des Eurhodins, dafs das Amidonaphtophenazin die Amidogruppe NH_2 enthält. Vielleicht findet bei der Synthese des Eurhodins aus o-Phenylendiamin und Oxynaphtochinon eine Umlagerung statt.



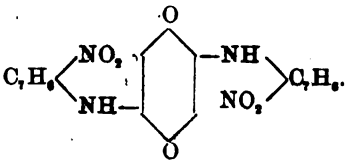
Die Rk. von o-Diaminen mit Amidokörpern verläuft je nach der Reaktionsfähigkeit der Amidoazokörper verschieden. Aus o-Phenylendiamin u. salzs. Amidoazobenzol entsteht durch ausschliefsliche Oxydationswirk. des Amidoazokörpers Diamidophenazin, während die mehr reaktionsfähigen Amidoazo-α-naphtalinderivate mit in Rk. treten. (B. **23**. 2787—89. Erlangen u. Biebrich.) BODLÄNDER.

James Leicester, *Über die Einwirkung von Chinonen auf o-Diamine und o-Nitranilin, resp. Nitroparatoluidin.* Bei Erhitzung von Chinon mit o-Nitranilin in Eisessigsg. entsteht *Chinon-o-dinitramilid*, $C_{18}H_{13}N_4O_6$, F. 305°, welches, mit alkoh. Schwefelammoniumlsg. unter Druck erhitzt, zu o-Amidochinonanilid reduziert wird. Die Krystalle schwärzen sich an der Luft sofort u. gehen in eine dem Homofluorindin von FISCHER u. HEPP sehr ähnliche Substanz über, welche aber die Zus. $C_{18}H_{10}N_4O_2$ hat u. wahrscheinlich ein Chinonhomofluorindin ist. Bei Einw. von Chinon auf m-Nitro-p-toluidin entsteht *Mononitrotoluidochinon* (I) neben *Dinitrotoluidochinon* (II.)

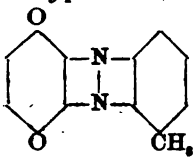
I



II



Aus dem Mononitroprod. entsteht beim Erhitzen mit Schwefelammonium *Chinon-α-methylphenazin*;



ein bronzefarbenes, krystallinisches Pulver von hohem F., welches in h. A. mit violetter Farbe l. ist. Aus Toluchinon u. o- Nitranilin entsteht in analoger Weise *Nitroanilidotoluchinon*, $C_{19}H_{10}N_2O_4$, u. bei dessen Reduktion *Chinonphenotolazin*, $C_{19}H_8N_2O_2$. Auch mit m-Nitro-p-toluidin giebt Toluchinon analoge Verbb., aber in schlechter Ausbeute. α-Naphtochinon giebt mit o-Nitranilin u. mit m-Nitro-p-toluidin *o-Nitranilidonaphtochinon* u. *Naphtochinonphenazin*, resp. *Nitrotoluidonaphtochinon* u. *α-Naphtochinontolazin*. (B. **23**. 2793—98. Erlangen. Lab. von O. FISCHER.) BODLÄNDER.

S. Gabriel u. **Th. Heymann**, *Darstellung und Eigenschaften einiger Oxazoline*. In einer früheren Arbeit (**89**. II. 684). in welcher Vff. die Umlagerung von Säurederivaten des Bromäthylamins in Oxaline bearbeiteten, wurde die Erfahrung gemacht, daſs Bromäthylbenzamid anscheinend dieser Umlagerung nicht fähig war. Bei erneuter Unters. dieses Amdis hat sich dasselbe indes sehr leicht in das erwartete Phenyloxazolin umsetzen lassen, u. mit noch besserer Ausbeute lieſs sich das von HIRSCH beschriebene β-Brompropylbenzamid in die entsprechende Oxazolinbase verwandeln.

Löst man Bromäthylbenzamid in h. W. möglichst schnell unter Umschwenken auf u. fügt unmittelbar nach erfolgter Lsg. Natronlauge hinzu, so scheidet sich eine Verb. in Gestalt einer farblosen, das Licht stark brechenden Fl. ab, welche bei 242 bis 243° sd. u. eine ausgesprochene Base ist. Dieselbe entsteht durch Austritt von HBr aus dem Bromäthylbenzamid nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.Br\\CH_2.NH.CO.C_6H_5\end{matrix} \quad -HBr = \quad \begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_5,$$

u. stellt das erwartete *μ-Phenyloxazolin* dar, von welchem Vff. verschiedene Salze beschreiben. Die Lsg. des chlor- oder bromwasserstoffsauren Phenyloxazolins kann nicht unzers. eingedampft werden. Mit überschüssiger HBr eingedampft, verwandelt sich das Phenyloxazolin wieder in Bromäthylbenzamid, während eine Lsg. des Phenyloxazolinbromhydrates, welche von überschüssiger Säure frei ist, beim Kochen allmählich die Eigenschaften der Oxazolinsalze verliert u. beim Eindampfen ein Bromhydrat, $C_9H_{11}NO_2.HBr$, vom F. 142—143° zurückläſst. Das Salz ist demnach durch Wasseraufnahme aus dem bromwasserstoffsauren Phenyloxazolin entstanden, u. zwar nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2O\\CH_2N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_5 + H_2O = \begin{matrix}CH_2.OH\\CH_2.NH.CO.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}CH_2O.CO.C_6H_5\\CH_2.NH_2\end{matrix}$$

Oxäthylbenzamid — β-Amidoäthylbenzoat.

Da die fragliche Substanz, wie die Existenz von Salzen beweist, ausgesprochen basische Eigenschaften besitzt, so muſs man sich unter den zwei möglichen Formeln für die eines Amidoäthylbenzoats entscheiden, u. dies wird noch durch die Entwickelung von Stickstoff beim Erwärmen des Bromhydrates, $C_9H_{11}NO_2HBr$, mit Kaliumnitrit bewiesen, welche quantitativ nach:

$$C_6H_5.OCO.CH_2.CH_2.NH_2.HBr + KNO_2 = KBr + H_2O + N_2 + OH.CH_2.CH_2.OCOC_6H_5$$

verläuft. Aus der während dieser Entwickelung trübe gewordenen Fl. scheidet sich Monobenzoylglykol, $CH_2OH.CH_2.OCOC_6H_5$, aus, das bei dem Vers., es durch Destillation zu reinigen, in Dibenzoylglykol, $CH_2(CO_2.C_6H_5).CH_2(CO_2.C_6H_5)$, übergeht, dessen F. übrigens bei 73—74°, u. nicht, wie WURTZ angegeben hat, bei 67° liegt. Chlorwasserstoffsäure giebt mit Phenyloxazolin je nach Umständen gleichfalls entweder salzsaures β-Amidoäthylbenzoat oder β-Chloräthylbenzamid.

Noch leichter u. mit besserer Ausbeute setzt sich das β-Brompropylbenzamid um, wobei (*β, μ)-Methylphenyloxazolin*, $\begin{matrix}CH_2.CH.O\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$, entsteht. Dasselbe sd. nur wenig höher, als die Phenylbase, nämlich bei 243—244°, während jene bei 242 bis 243° sd. Durch Eindampfen mit überschüssiger HBr, resp. HCl, geht die Base in β-Brom-, resp. β-Chlorpropylbenzamid über, während man bei Vermeidung eines Überschusses von Säure wiederum das um 1 Mol. H_2O reichere *β-Amidopropylbenzoat* erhält, welches mit Kaliumnitrit die dem Amidoäthylbenzoat entsprechende Rk. giebt. Bemerkenswert ist das Verhalten des bromwasserstoffsauren β-Amidopropylbenzoates beim Eindampfen mit starker Kalilauge. Hierbei lagert sich die anfangs ausgeschiedene ölförmige Base teilweise in das bereits von HIRSCH (**90**. I. 858) beschriebene feste Isomere vom F. 92—93° um, welches nicht mehr basischen Charakter zeigt und offenbar β-Oxypropylbenzamid, $CH_2.CH.(OH).CH_2.NH.CO.C_6H_5$, darstellt.

Das *μ-Methyloxazolin*, $\begin{matrix}CH_2.O\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3$, erhält man in geringen Mengen in Form des Pikrates, wenn man Bromäthylaminbromhydrat mit Essigsäureanhydrid kocht u. nach dem Erkalten Natriumpikrat zusetzt. Beim Kochen mit W. nimmt das Pikrat W. auf u. verwandelt sich in ein neues Salz, welches als Salz des Oxäthylacetamids, $CH_2OH.CH_2.NH.CO.CH_3$, aufgefaßt worden ist, welches jedoch zweifellos als pikrinsaures Amidoäthylacetat, $NH_2.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$, bezeichnet werden muß. (B. **23**. 2493—2502. 15/9. [28/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) SACHSSE.

A. Michaelis, *Zur Kenntnis des Thiophenylmethylpyrazolons*. Die Verb., welche aus Thiacetessigester u. Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. entsteht, ist *essigs. Thiophenylmethylpyrazolon*, $C_{20}H_{18}O_2N_4S,C_2H_4O_2$, F. 160—161°, ll. in h. A., daraus werden beim Verd. die **90**. I. 675 von MICHAELIS und PHILIPS erhaltenen Krystalle erhalten, welche sich jetzt als Thiophenylmethylpyrazolon (**90**. I. 903) mit 1 Mol. Krystallalkohol erwiesen haben. (B. **23**. 2476—78. 15/9. [24/7.] Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Raphael Meldola u. **F. W. Streatfeild**, *Untersuchungen über normale und gemischte Diazoamide*. Die Vff. haben früher (**89**. II. 137 u. 289) gezeigt, daß aus jedem Paar von Aminen $X.NH_2$ u. $Y.NH_2$ drei isomere Alkylderivate entstehen können 1. durch die Einw. von diazotiertem $X.NH_2$ auf $Y.NHR$; 2. durch die Einw. von diazotiertem $Y.NH_2$ auf $X.NHR$; u. 3. durch direkte Alkylation von $X.N_2H.Y$. Die Verbb. der dritten Art entstehen auch aus den Verbb. 1 u. 2 durch Zusammenschmelzen oder Zusammenkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln; sie sind also als Polymere von 1 u. 2 aufzufassen, in denen die Verkettung wahrscheinlich durch einen Kern aus vier Stickstoffatomen der Form:

$$\begin{matrix}XN-NH\\ XN-NH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}XN-NH\\ HN-NX\end{matrix}$$

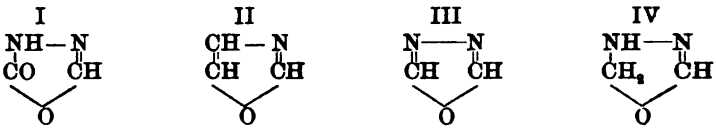
oder dadurch bewirkt wird, daß eines oder mehrere der Stickstoffatome fünfwertig wird. Ohne über die Bindungsart eine Entscheidung zu treffen, bezeichnen die Vff.

die Verbb. des dritten Typus als solche der Form $>N_4<^{NR—}_{NR—}$. Für die nicht alkylierten Diazoamidoverbb. wurde durch die Zers. der Verb. $C_7H_7N_3H.C_6H_4Cl$, F. 129—130° (vgl. HAUMANN u. OECONOMIDES **87**. 657) mit HCl nachgewiesen, daſs sie ebenfalls polymerisiert seien, u. daſs die Polymerisierung also nicht erst während der Alkylierung stattfindet.

Wenn die Vereinigung der isomeren gemischten Diazoamide vermöge der ungesättigten Affinitäten der Stickstoffatome von statten geht, so müssen auch gemischte, nicht isomere Diazoamide sich verbinden können zu Körpern des Typus $\frac{X}{A}>N_4<^{NR':Y}_{NR':B}$. Solche Körper nennen die Vff. heterogene gemischte Alkyldiazoamide, u. sie haben deren mehrere erhalten. Es wurde *Diazo-m-nitrobenzolmethyl-p-toluid*, F. 101—102°, dargestellt, u. mit gleichen Molekülen Diazo-p-brombenzolmethyl-p-toluid (F. 113—114°) zusammen in h. A. gelöst. Aus der alkoh. Lsg. wurde ein Körper erhalten, der auch nach neun aufeinander folgenden Umkrystallisierungen immer konstant die Zus. eines Additionsprod. der beiden angewandten Verbb. zeigte u. F. 81—83° hatte. Unter dem Mikroskop erwies er sich als aus gelben Nadeln u. ockerfarbigen Tafeln zusammengesetzt. Es muſs trotzdem angenommen werden, daſs eine wirkliche Verb. vorliegt, weil die Zus. u. F. durchaus nicht variierten und weil der Ausweg, daſs etwa die beiden Komponenten im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte in A. l. wären, nicht zulässig ist. Denn wenn ein fein gepulvertes, gleichmolekulares Gemisch der Körper mit ungenügenden Mengen A. hintereinander ausgezogen wurde, so nahm der Bromgehalt des Rückstandes beständig ab, ein Beweis, daſs die bromhaltige Verb. leichter l. ist, als der Nitrokörper. Auch durch Vereinigung von *Diazo-β-naphtalinmethyl-p-toluid*, F. 114°, mit *p-Brombenzolmethyl-p-toluid*, F. 114°, wurde ein Additionsprod. vom F. 88,5—90° erhalten, für dessen Auffassung als einheitlichen Körper die oben angeführten Gründe gleichfalls geltend zu machen sind, wiewohl auch hier der mikroskopische Befund auf ein Gemisch deutet. Minder fest u. durch wiederholte Umkrystallisierungen in ihre Komponenten zerlegbar waren andere Verbb. analoger Art, u. es zeigte sich, daſs, wenn die beiden Alkyldiazoamide sehr unähnlich sind, u. besonders, wenn sie Radikale enthalten, die durch NO_2, Cl, Br sehr sauer gemacht sind, die entstehenden Verbb. sehr locker sind. An einer gröſseren Anzahl gemischter Alkyldiazoamide wurden *kryoskopische* Bestimmungen angestellt, um zu ermitteln, ob dadurch die Annahme der Vff., daſs wirkliche Polymere, resp. im Falle der heterogenen gemischten Alkyldiazoamide wirkliche Verbb. vorliegen, bestätigt werden würde. Dies war nicht der Fall, das gefundene Molekulargewicht war immer halb so groſs, als das erwartete; aber die Vff. erinnern an die von ANSCHÜTZ (**89**. I. 834) gegen die allgemeine Anwendbarkeit der RAOULT'schen Methode erhobenen Einwände. Die Vff. glauben nicht, daſs die von ihnen beobachteten Isomerien durch Zuhilfenahme der stereochemischen Auffassung des Stickstoffes zu erklären seien. (JCh. **57**. 785—808. Finsbury-Technical-College.) BODLÄNDER.

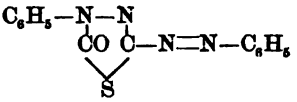
Martin Freund u. Felix Kuh, *Über die Konstitution der sogen. Carbizine.* FREUND u. GOLDSMITH hatten (**88**. 1361) die von ihnen dargestellten Prodd. der Einw. von Phosgen auf Säurederivate des Phenylhydrazins als Abkömmlinge des hypothetischen Carbazins $\begin{matrix}NH—NH\\ \diagdown\diagup\\ CO\end{matrix}$ aufgefaſst. Wäre diese Auffassung richtig, so müſsten bei Einw. von Thiophosgen schwefelhaltige Prodd. entstehen, die identisch wären mit den Abkömmlingen des Phenylsulfocarbizins, $\begin{matrix}C_6H_5—N—NH\\ \diagdown\diagup\\ CS\end{matrix}$, welches E. FISCHER (A. **212**. 326) bei Erhitzung von Phenylsulfosemicarbazid mit HCl er-

halten hatte. Die Verss. zeigten aber, daſs isomere Verbb. gebildet werden, u. aus diesem u. den weiter unten aufgeführten Gründen halten die Vff. es für wahrscheinlich, daſs die Prodd. der Einw. von Phosgen auf Phenylhydrazinderivate sich von dem Körper I ableiten. Man kann sich denselben aus dem Azol, Formel II, entstanden denken, indem eine CH-Gruppe durch N ersetzt wird, u. so Biazol, Formel III, gebildet wird; aus diesem gehen Biazolin, Formel IV, u. *Biazolon*, Formel I, hervor, wenn die eine Doppelbindung unter Eintritt von H_2 oder O gelöst wird.



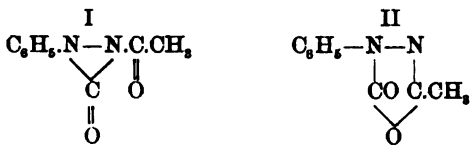
Wird der Ringsauerstoff im Biazolon durch Schwefel ersetzt, so entsteht *Thiobiazolon*, während *ψ-Thiobiazolon* die Verb. genannt wird, in der S den Ketonsauerstoff vertritt; sind für beide O-Atome S-Atome eingetreten, so entsteht *Dithiobiazolon*.

Wäre die frühere Auffassung der Einw. des Phosgens auf Phenylhydrazinderivate richtig, so müſsten auf Diphenylcarbazid, $CO<^{NH-NH.C_6H_5}_{NH-NH.C_6H_5}$, und den entsprechenden Sulfokörper (vergl. Skinner u. Ruhemann **88**. 248) zwei Moleküle Phosgen einwirken können. Es reagiert aber mit dem Diphenylsulfocarbazid nur ein Molekül Phosgen, gleichzeitig findet indessen Oxydation statt u. es entsteht der Körper $C_{14}H_{10}N_4OS$, F. 140°, der in goldgelben Nadeln krystallisiert u. als *Phenylazophenylthiobiazolon:*



aufzufassen ist. Der Körper wird leicht zu den farblosen, bei 124° schm. Phenylhydrazophenylthiobiazolon reduziert, welcher mit einem weiteren Molekül Phosgen in keine Rk. tritt u. leicht durch Oxydation wieder in den Azokörper übergeht. Letzterer entsteht auch durch Einw. von Phosgen auf den von E. Fischer aus Diphenylsulfocarbazid erhaltenen blauen Farbstoff. Wird der Farbstoff mit Thiophosgen behandelt, so bildet sich *Phenylazophenyldithiobiazolon*, F. 160—165°, u. bei dessen Reduktion die bei 142° schm. Hydrazoverb. In analoger Weise entstehen aus Diphenylcarbazid *Phenylhydrazophenylbiazolon*, F. 180 bis 181°, u. bei dessen Oxydation die bei 198—200° schm. Azoverb. Wird die Hydrazoverb. mit Zinn u. HCl behandelt, so entsteht unter Abspaltung von Anilin der von Freund u. Goldsmith als Phenylcarbizincarbonsäureamid bezeichnete Körper, der aber jetzt als *Amidophenylbiazolon* aufzufassen ist. Bei Behandlung von Diphenylcarbazid mit Thiophosgen entsteht das *Phenylazophenyl-ψ-thiobiazolon*, gelbrote, bei 170° unter Zers. schm. Krystalle.

Ein fernerer Beweis für die neuere Auffassung der hierher gehörigen Körper liegt in dem Verhalten des früher als Acetylphenylcarbizin (I), jetzt als Phenylmethylbiazolon (II) betrachteten Körpers.



Derselbe enthält nur *einen* durch Chlor bei Behandlung mit PCl_5 ersetzbaren Sauerstoff, wie nach Formel II vorauszusehen ist. In dem *Phenylmethyldichlorbiazolin*, F. 120—122°, welches bei der Rk. entsteht, sind die beiden Chloratome leicht durch Schwefel oder die Imidgruppe ersetzbar. Im ersteren Falle entsteht das *Phenyl-*

methyl-ψ-thiobiazolon, F. 72°, identisch mit dem von FREUND u. GOLDSMITH durch Einw. von Thiophosgen auf Acetylphenylhydrazin erhaltenen Körper. Es ist hierdurch also bewiesen, daſs nur der Ketonsauerstoff durch Chlor ersetzt wird. Durch Einw. von NH_3 auf das Dichlorprod. entsteht *Phenylmethylimidobiazol*, F. 112°, bei Rd. des Dichlorprod. mit Zinn u. HCl in abs. A. *Phenylmethylbiazolin*, F. 140°.

Da bei der Annahme der Ringschlieſsung sich der Sauerstoff oder Schwefel der Verbb. an derselben beteiligt, so dürfte eine entsprechende Einw. von Phosgen auf Körper, die zwar die — NH—NH — Gruppe, aber keinen Schwefel oder Sauerstoff enthalten, nicht eintreten. In der That verhalten sich p-Hydrazotoluol, p-Dichlorhydrazobenzol und die von FRIES dargestellten Phenylhydrazinderivate des Cyanurchlorids gegen Phosgen neutral, während sie nach der früheren Annahme reagieren müſsten. Zum Schluſs fügen die Vff. eine Zusammenstellung der in diese Gruppe gehörigen Verbindungen mit ihren neuen Formeln an. (B. **23**. 2821—44. Berlin. Pharmakol. Inst.) BODLÄNDER.

Martin Freund u. **Paul Immerwahr**, *Über die Reduktion einiger Nitrile. Diphenylacetonitril*, $(C_6H_5)_2CHCN$, wurde aus Diphenylessigsäure durch Erhitzung mit Rhodanblei dargestellt u. in alkoh. Lsg. mit Natrium reduziert. Es entstand dabei *Diphenylmethan* und *asymmetrisches β-Diphenyläthylamin*, letzteres ist ein farbloses Öl, dessen Chlorhydrat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH.CH_2NH_2HCl$, bei 255° schm. Benzylcyanid giebt mit Furfurol das Kondensationsprod. $C_4H_3OCH:C\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\right.$, welches durch Reduktion in *Benzylfurfuryl*. $C_4H_3OCH_2.CH_2C_6H_5$, K. 241°, u. in *γ-Furfur-β-phenylpropylamin*, $C_4H_3OCH_2.CH<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2NH_2\end{matrix}$, ein bei 282—283° sd. Öl, übergeht. Das Chlorhydrat des letzteren hat F. 176°, sein Platindoppelsalz zers. sich bei 150°, sein Quecksilberdoppelsalz hat F. 175° und das Pikrat 152°. Durch Erhitzung des Chlorhydrates mit Kaliumcyanat entsteht der *γ-Propyl-β-phenylpropylharnstoff*, F. 101°, durch Erhitzung mit Phenylsenföl der *Phenylsulfoharnstoff*, F. 113°. Wird das Chlorhydrat des Amins mit Silbernitrit geschüttelt und das Filtrat des Chlorsilbers mit H_2SO_4 erwärmt, so entsteht unter Gasentwickelung *γ-Furfur-β-phenylpropylalkohol*, eine wasserhelle Fl. Aus *p-Nitrobenzylcyanid*, F. 114°, u. Furfurol wurde das bei 171—173° schm. *α-p-Nitrophenylfurfuracrylsäurenitril*, $C_4H_3O.CH:C<\begin{matrix}CN\\C_6H_4NO_2\end{matrix}$, bereitet, dessen Reduktion mit Natrium harzige Prodd. lieferte, und das sich auch nur schwer in den Amidokörper überführen lieſs. Dieser wurde direkt durch Kondensation von p-Amidobenzylcyanid und Furfurol dargestellt. Neben dem *p-Amidophenylfurfuracrylsäurecyanid*, F. 111—112°, entsteht die Verb. $C_4H_3O.CH:NC_6H_4CH_2CN$, F. 93—94°. Die Reduktion der Amidoverb. konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden; ihre *Diacetylverbindung*, F. 203—204°, wurde durch Kondensation der Diacetylverb. des Amidobenzylcyanids mit Furfurol dargestellt, der *Harnstoff*, F. 206—208°, durch Kondensation des aus Amidobenzylcyanids u. Allylsenföl dargestellten Harnstoffs mit Furfurol. Bei Erhitzung von Amidobenzylcyanid mit Phenylsenföl entsteht ein bei 140—141° schm. Harnstoff, welcher mit Furfurol einen *Phenylsulfoharnstoff* vom F. 159—160° giebt. — Aus Zimmtaldehyd und Benzylcyanid entsteht das *α-Phenyl-β-cinnamenylacrylsäurenitril*, F. 118—119°, welches, mit Natrium reduziert, in eine *Base* u. in *Diphenylbutylen*, $C_6H_5CH:CH.CH_2.CH_2.C_6H_5$, F. 39°, übergeht. Der Kohlenwasserstoff giebt mit Brom ein *Additionsprodukt*, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.C_6H_5$, F. 83°, mit rauchender HNO_3 einen bei 191° schm. *Nitrokörper*, der vermutlich vier Nitrogruppen enthält, und mit HJ und Phosphor *symmetrisches Diphenylbutan*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$, F. 52°. (B. **23**. 2845—58. Berlin. Pharmakol. Institut.) BODLÄNDER.

Martin Freund u. **Paul Remse**, *Über die Reduktion einiger Nitrile.* Phenylzimmtsäurenitril wurde durch Kondensation von Benzylcyanid und Benzaldehyd bereitet; es liefert bei der Reduktion mit Natrium in alkoh. Lsg. *Dibenzyl* und *Diphenylpropylamin*, von ersterem entstehen 60%, von letzterem 14% der theoretischen Ausbeute. Das Chlorhydrat des Amins hat F. 188—190°, das Platindoppelsalz zers. sich bei 153°, das Golddoppelsalz hat F. 144—145°, das Quecksilberdoppelsalz 107°. die freie Base ist eine farblose, dickflüssige, aminartige Fl., die in A., Chlf. u. Ä. l. ist und bei 315—317° sd. Durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Kaliumcyanat entsteht der *Diphenylpropylharnstoff*, F. 112°, während der durch Erhitzen mit Phenylsenföl dargestellte *Diphenylpropylphenylthioharnstoff* F. 129° hat. Die freie Base bildet, mit Äthyloxalat in äther. Lsg. gekocht, das *Zweifachdiphenylpropyloxamid*, $C_2O_2\left(NH{-}CH_2.CH.C_6H_5\right)_2$ ($CH_2.C_6H_5$), F. 115—116°. Das *Diacetyldiphenylpropylamin* hat F. 85°, der durch Behandlung des Amins mit Silbernitrit u. Erhitzen des Filtrates vom Chlorsilber erhaltene *Diphenylpropylalkohol*, $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH.CH_2OH\end{matrix}$, ist ein schwach gelb gefärbtes, in A. u. Ä. l. Öl vom K. 300—302°.

Das aus Anisaldehyd und Benzylcyanid erhaltene α-Phenylanisacrylsäurenitril wird durch Reduktion in *Phenylanisyläthan*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4OCH_3$, F. 61°, und *$\beta$-Phenyl-$\gamma$-anisylpropylamin*, $(CH_3O.C_6H_4)CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$, verwandelt. Das Amin ist eine gelbgefärbte, aminartig riechende, dickflüssige M., die bei 253° zu destillieren beginnt, aber sich gleichzeitig zers.; ihr Golddoppelsalz hat F. 87°, das Platindoppelsalz schm. unter Zers. bei 195°. (B. **23**. 2859—65. Berlin. Pharmakol. Institut.) BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt, *Einige Beobachtungen über die Oxime.* 1. *Zur Umlagerung der Ketoxime.* Es ist bisher nicht sicher festgestellt, daſs bei der BECKMANN'schen Umlagerung von Ketoximen in Säureanilide nach Lostrennung des einen Benzolkerns vom Carbonylsauerstoff der Stickstoff an dieselbe Stelle des Benzolkerns tritt, mit welcher vorher das Carbonyl verbunden war. Nach der Gleichung:

$$[C_6H_4(CH_3)^p]_2C:NOH = C_6H_4(CH_3)^p.CO.NH.C_6H_4.CH_3$$

entsteht zwar jedenfalls ein Toluid der p-Toluylsäure, es ist aber nicht nötig, daſs dies das p-Toluid ist. Vf. prüfte das entstehende Toluid u. erhielt bei der Spaltung p-Toluylsäure und p-Toluidin; es liegt also p-Toluylsäure-p-toluid vor. *p-Ditolylketoxim*, $C_{15}H_{15}NO$, Prismen, aus A., F. 163°. *p-Toluylsäure-p-toluid*, $C_{15}H_{15}NO$, Nadeln aus A., F. 160°. 2. Einwirkung von Phenylcyanat auf den N-Benzyläther des Isobenzaldoxims. Die beiden Verbb. liefern, in Benzyllsg. zusammen gekocht, wahrscheinlich Benzylphenylharnstoff, in der Kälte ein Additionsprod. $C_{14}H_{12}N_2O_2$, Nädelchen aus h. A., F. 121°, die Verb. ist auch von BECKMANN schon beobachtet (**90**. II. 145). Auch der N-Methyläther des Isobenzaldoxims vereinigt sich mit Phenylcyanat, nicht aber der Dimethyläther des β-Benzildioxims. (B. **23**. 2746—49. 15/9. [14/8.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

Robert Behrend u. **Ernst König**, *Über zwei verschiedene Modifikationen des p-Nitrobenzylisobenzaldoxims.* β-Benzyl-p-nitrobenzylhydroxylamin liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium zwei Verbb. Aus der alkoh. Lsg. scheidet sich zunächst der *Benzyläther des Iso-p-nitrobenzaldoxims* ab, $C_6H_4(NO_2).CH.N.C_7H_7$ (O), gelbliche Nadeln, F. 117—118°, der mit HCl glatt p-Nitrobenzaldehyd u. β-Benzylhydroxylamin liefert und auch aus diesen in alkoh. Lsg. regeneriert wird. Aus der Mutterlauge scheidet sich eine bei 93° schm. Verb. ab, welche mit HCl p-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehyd, β-Benzylhydroxylamin, β-Nitrobenzylhydroxylamin liefert u.

als äquimolekulare Verb. von Benzylisonitrobenzaldoxim mit Nitrobenzylisobenzaldoxim betrachtet werden muſs, um so mehr als sie auch aus der Mischung der alkoh. Lagg. erhalten wird.

Das aus Benzaldehyd und *β-γ-Nitrobenzylhydroxylamin* (F. 122—125°, nicht 112, wie **90.** II. 7 angegeben) erhaltene *p-Nitrobenzylisobenzaldoxim* bildet, aus Chlf. durch Ä. oder PAe. gefällt, Blättchen, F. 105—106°, aus w. A. aber Nadeln, F. 113,5—114°. Beide Modifikationen schm. nach dem Erstarren zwischen 107—112° u. sind ineinander durch die Behandlung mit den betr. Lösungsmitteln überführbar. Voraussichtlich liegt räumliche Isomerie vor, wie von WERNER für die Modifikationen des Benzylisofurfuraldoxims angenommen (**90.** II. 343). (B. **23.** 2750—52. 15/9. [8/8.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. W. Day u. **S. Gabriel**, *Zur Kenntnis des o-Cyanbenzylchlorides.* Wiederholt ist die Beobachtung gemacht worden, daſs Derivate des Benzonitrils, welche ein Hydroxyl an einer in Orthostellung befindlichen Seitenkette enthalten, Umlagerungen erleiden. Im folgenden werden Verss. beschrieben, welche beweisen, daſs auch der mit Schwefel verbundene Wasserstoff eines dem o-Cyanbenzylalkohol analogen Merkaptans eine ähnliche Beweglichkeit zeigt, wie sie der Wasserstoff der Hydroxylgruppe in den angedeuteten Fällen aufweist. Diese Beobachtungen wurden gemacht bei der Unters. des o-Cyanbenzylrhodanids, welches man aus dem *o-Cyanbenzylchlorid* durch Behandlung mit Rhodankalium darstellt. Das o-Cyanbenzylrhodanid CN. $C_6H_4.CH_2.S.CN$ krystallisiert in farblosen, bei 86° schm. Nadeln. Der Staub reizt heftig zum Niesen.

Behandelt man das Rhodanid mit rauchender HCl bei 180°, so entsteht *Thiophtalid*, C_8H_6SO, in dünnen, langen Nadeln krystallisierend, die bei 57° schm. nach der Bildungsgleichung:

$$C_6H_4{<}^{CN}_{CH_2.S.CN} + 3H_2O = 2NH_3 + CO_2 + C_6H_4{<}^{CO}_{CH_2}{>}S.$$

Behandelt man das Rhodanid in der Wärme mit konz. Schwefelsäure, so erhält man eine krystallinische, nahezu schneeweiſse Substanz, F. 62°, welche sich an der Luft indes allmählich bräunlich färbt. Formel C_8H_7NS. Entstehungsgleichung:

$$CN.S.CH_2.C_6H_4.CN + 2H_2O = C_8H_7NS + NH_3 + CO_2.$$

Den Unterss. der Vff. zufolge bietet die Substanz C_8H_7NS ein neues Beispiel von Tautomerie dar, da man sie sowohl als *α*-Cyanbenzylmerkaptan, $CN.C_6H_4.CH_2SH$, wie als Thiophtalimidin, $C_6H_4{<}^{C:NH}_{CH_2}{>}S$, ansehen kann. Sie zeigt einerseits, der ersteren Formel entsprechend, die sauren Eigenschaften eines Merkaptans, andererseits besitzt sie nach Art des Phtalimidins ausgeprägt basische Natur. Bei der Spaltung der Substanz C_8H_7NS mit Natronlauge entsteht geschwefelte Oxymethylbenzoësäure, die dann weiter unter Wasserverlust in Thiophtalid übergeht, eine Zers., die mit beiden der oben genannten Formeln vereinbar ist. Die Thatsache, daſs die fragliche Substanz basische Eigenschaften besitzt, ist indes nur mit der Auffassung als Thiophtalimidin vereinbar. Vff. beschreiben einige Salze des Thiophtalimidins u. des *Methylthiophtalimidins*. Letztere Base, welche an Stelle des Wasserstoffes der NH-Gruppe in der obigen Formel CH_2 enthält, wird durch Einw. von Jodmethyl auf Thiophtalimidin erhalten.

Der direkte Beweis für die Auffassung des Methylthiophtalimidins als solches u. dafür, daſs nicht etwa ein methyliertes Cyanbenzylmerkaptan vorliegt, oder mit anderen Worten, daſs das Methyl am Stickstoff u. nicht am Schwefel haftet, liegt in der Thatsache, daſs die Methylbase durch Salzsäure in Methylamin u. Thiophtalid gespalten werden kann.

Mit Hinblick auf die folgenden anderen Umsetzungen kann man dagegen den Körper C_8H_7NS mit gleichem Rechte als o-Cyanbenzylmerkaptan ansehen. Bei Methylierung in alkal. Lsg. entsteht eine mit dem Methylthiophtalimidin isomere Substanz, $C_6H_3(CH_3)NS$, welche indes keine basischen Eigenschaften besitzt u. den *o-Cyanbenzylmerkaptanmethyläther*, $CN.C_6H_4.CH_2.SCH_3$, darstellt, dessen Entstehung nach folgender Gleichung verläuft:

$$CN.C_6H_4.CH_2.SH + KOH + CH_3J = H_2O + KJ + CN.C_6H_4.CH_2.S.CH_3.$$

Für die angegebene Konstitution spricht die Thatsache, daſs durch Spaltung des Methylkörpers mit Salzsäure einerseits Salmiak, andererseits *Methylbenzylsulfid-o-carbonsäure*, $COOH.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$, entsteht.

Auch die Überführung der Substanz C_8H_7NS durch Oxydation in alkal. Lsg. in Di-o-cyanbenzyldisulfid, $C_6H_4<\overset{CH_2.S}{CN}\overset{S.CH_2}{CN}>C_6H_4$, spricht für seine Merkaptannatur. Der Versuch, dieses Disulfid durch Verseifung in die entsprechende Dicarbonsäure überzuführen, miſslang, es scheint, daſs die allerdings in erster Linie entstehende Dicarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.S_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ in $2C_6H_6SO$ (Thiophtalid) $+ H_2O + O$ zerfällt, wobei der frei werdende O einen Teil der Substanz zu Schwefelsäure oxydiert, welche in der Fl. gefunden wird.

Das o-Cyanbenzylmerkaptan, resp. Thiophtalimidin läſst sich auch durch Einw. von Kaliumsulfhydrat auf Cyanbenzylchlorid bereiten, wobei man die berechnete Menge des Sulfhydrates anwenden muſs. Bei groſsem Überschusse desselben entsteht eine im durchfallenden Lichte braun, im reflektierten Lichte metallisch dunkelgrün erscheinende krystallinische Verb. $C_{16}H_{10}S_2$, über welche weitere Verss. im Gange sind (s. die folgende Arbeit.)

Aus dem o-Cyanbenzylchlorid hat man bis jetzt nur die primäre Base mittels Phtalimidkalium bereitet; es wurde nunmehr die Einw. von Ammoniak versucht, um event. zur sekundären oder tertiären Base zu gelangen. Es wurde indes hauptsächlich die sekundäre u. primäre Base erhalten. Das *Di-o-cyandibenzylamin*, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2NH$, F. 125°, u. das *o-Cyanbenzylamin*, $(CN.C_6H_4.CH_2)NH_2$. (B. **23**. 2478—89. 15/9. [14/7.] Berlin. I. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

S. Gabriel, *Zur Kenntnis des γ-Chlorbutyronitrils*. Anknüpfend an die in der vorausgehenden Arbeit beschriebene Darstellung des o-Cyanbenzylmerkaptans aus o-Cyanbenzylchlorid hat Vf. Rhodankalium auf γ-Chlorbutyronitril einwirken lassen, wobei das γ-Rhodanbutyronitril, $CN.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$, als nahezu geruchlose Fl. erhalten wurde. Die Rk. von Schwefelsäure auf dieses Rhodanid verläuft in anderer Weise als bei dem o-Cyanbenzylrhodanid u. es entsteht eine in flachen Nadeln vom F. 166—167° krystallisierende Verb. das *γ-Dithiodibutyramid*, $NH_2CO.CH_2.CH_2.CH_2S.SCH_2.CH_2.CH_2.CONH_2$. Offenbar ist diese Dithioverb. aus einer intermediär entstandenen Merkaptoverb. hervorgegangen im Sinne folgender Gleichungen:

$$CN.C_3H_6.SCN + 3H_2O = NH_3 + CO_2 + NH_2CO.C_3H_6.SH.$$
$$2(NH_2CO.C_3H_6.SH) + SO_2 = H_2O + SO_2 + (NH_2CO.C_3H_6.S)_2.$$

Durch Spaltung des Amids mit Salzsäure entsteht die bei 108—109° schm. *γ-Dithiobuttersäure*, $CO_2H.C_3H_6.S_2.C_3H_6.CO_2H$.

Nachdem aus dem Rhodanid das gemischte Merkaptan nicht erhalten worden war, versuchte Vf., dasselbe aus γ-Chlorbutyronitril u. Kaliumsulfhydrat zu bereiten. Bei Anwendung äquimolekularer Mengen wurde kein bestimmtes Prod. erhalten, bei groſsem Überschusse des Sulfhydrats entstanden prachtvoll zinnoberrote, bei 113 bis 114° schm. Nadeln einer Verb. $C_8H_{10}S_2$, die aus dem Chlorbutyronitril nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$2C_4H_6NCl + 3H_2S = 2NH_3 + 2HCl + C_8H_{10}S_2.$$

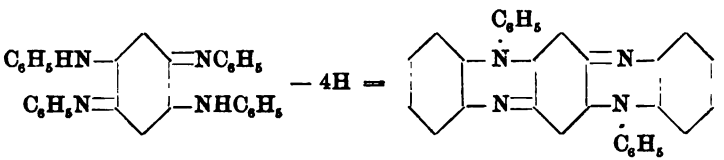
Der Körper $C_8H_{10}S_2$ findet sein Analogon in der Verb. $C_{16}H_{10}S_2$ (s. die vorausgehende Arbeit). Bei den Verss., die Konstitution aufzuklären, ist indes bis jetzt nur ein einziges Derivat erhalten worden. Bei der Einw. von Jodmethyl entsteht das Jodmethylat $C_8H_{10}S_2.CH_3J$. Durch die Fähigkeit, Jodmethylate zu bilden, sind unter den S-Verbb. die Sulfide R_2S charakterisiert, und demnach könnte der rote Körper ein Sulfid, $S(C_4H_5S)_2$, darstellen u. event. aus dem Chlorbutyronitril dadurch entstanden sein, daſs zunächst 2 Mol. desselben unter Austritt von Chlor durch Schwefel miteinander verkettet worden sind. Um ein derartiges Sulfid zu bereiten, wurden γ-Chlorbutyronitril und Kaliumsulfid zusammengebracht, wobei *γ-Thiodibutyronitril*, $S(CH_2.CH_2.CH_2.CN)_2$, und aus diesem durch Spaltung mit Salzsäure *γ-Thiodibuttersäure*, $S(CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H)_2$, erhalten wurde. Die Verss., aus dieser Säure oder ihrem Nitril die rote Verb. $C_8H_{10}S_2$ darzustellen, sind bis jetzt nicht geglückt. (B. **23**. 2489—93. 15/9. [14/7.] Berlin. I. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

C. Liebermann, *Über Iso- und Alloxzimmtsäure*. Bei einer Darst. von Isozimmtsäure (**90**. I. 678) aus Cocanebenalkaloiden hat Vf. eine dritte isomere Zimmtsäure gefunden, die er als *Alloxzimmtsäure* bezeichnet. Die Trennung von der sonst ähnlichen Isosäure erfolgt durch h. Lg. (K. 60—70°), in welchem in der Kälte die Allosäure viel schwieriger l. ist als die Isosäure. *Alloxzimmtsäure*, $C_9H_8O_2$, F. 68°, monosymmetrisch 1,5972 : 1 : 1,0300, β 88° 38½', $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$, Nadeln, etwas wl. als das Ca-Salz der Isosäure, $AgC_9H_7O_2$, $KMnO_4$ in alk. Lsg. oxydiert die Säure zu Benzaldehyd, bei der Destillation entsteht Zimmtsäure, J, Br, H liefern Zimmtsäurederivate. Die Überführung durch H_2SO_4 verläuft nicht glatt, Sonnenlicht wandelt um. Alle Umlagerungen erfolgen träger als bei Isozimmtsäure, deshalb entsteht bei der Destillation auch mehr Styrol. Da die Lichtempfindlichkeit sich in gleicher Weise bei den Äther-o-cumarsäuren zeigt (H. II. 1053), so wurde mit Erfolg versucht, hier die α-Säure in die β-Verb. durch J in CS_2 überzuführen.

Isocinnamylchlorid kann bei vorsichtigem Arbeiten erhalten werden, ohne daſs Umlagerung in Zimmtsäure eintritt, Öl; *saures isoxzimmtsaures Anilin*, $C_6H_7N.(C_9H_8O_2)_2$, entsteht in Bzllsg. u. wird durch Lg. gefällt, Nadeln, F. 83°. Zimmtsäure liefert unter diesen Umständen keine Verb.

Bei der CLAISEN'schen Zimmtsäuresynthese (**90**. I. 862) entsteht keine Isozimmtsäure. (B. **23**. 2510—15. 15/9. [28/7.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Otto Fischer u. **Eduard Hepp**, *Über die Fluorindine*. *Fluorindin* bildet sich bei andauerndem Erhitzen des Azophenins u. beim Erhitzen desselben mit 2—3 Tln. Zinkstaub; es ist fast unl. in A., Ä., Bzl., Toluol, Chlf. u. erteilt dem A. eine rotviolette, im auffallenden Lichte prächtig feuerrote Färbung. F. ist nicht genau zu bestimmen, weil sich der Körper bei höherer Temperatur unter Zers. sublimiert. Die Zus. ist $C_{30}H_{20}N_4$, u. die Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Formel:

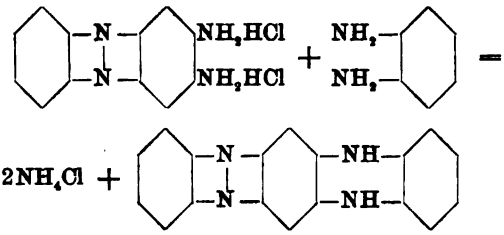


Azophenin Fluorindin.

Als Zwischenprod. der Bildung des Fluorindins tritt ein violetter Farbstoff auf, der vermutlich das Indulin, $C_{20}N_{22}N_4$, ist.

Ein dem Fluorindin nahestehendes Prod., *Homofluorindin*, entsteht bei Erhitzung von o-Phenylendiamin mit dessen Oxydationsprod. dem Diamidophenazin, oder mit o-Phenylendiamin oder mit Anilin. Es ist in A. swl., mit rotvioletter Farbe und

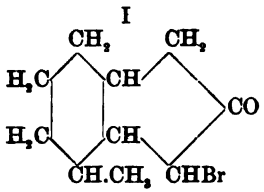
gelbroter Fluoreszenz und hat die Zus. $C_{18}H_{12}N_4$. Seine Bildung erklärt sich durch das Schema:



(B. **23**. 2789—93. Erlangen u. Biebrich.) BODLÄNDER.

J. E. Marsh, *Über einen neuen Monobromcampher*. Bei der Darst. von Monobromcampher bildet sich direkt verhältnismäfsig wenig von diesem Prod., aber es entsteht daneben ein Öl, welches bei der Destillation weitere Mengen Monobromcampher liefert. Dieses Öl ist von SWARTS für eine HBr-Verb. des Bromcamphers $6C_{10}H_{15}BrO + HBr$ angesehen worden, es ist aber in Wirklichkeit eine Isomere des Monobromcamphers und kann von diesem, α-Monobromcampher, durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt werden. Die neue Verb., *β-Monobromcampher*, destilliert unzersetzt unter 10 mm Druck bei 130° und erstarrt zu einer fast durchsichtigen M., die leicht in ein weiches Pulver zerfällt; der Körper hat F. 61° und α_D 34,9—40°. Bei Dest. unter gewöhnlichem Druck geht die β-Verb. in die α-Verb. über, doch ist der Übergang bei einmaliger Dest. noch kein vollständiger. Es wird dadurch höchst wahrscheinlich gemacht, dafs der β-Monobromcampher der α-Verb. geometrisch isomer ist und dafs beiden die Formel I zukomme, bei welcher sich Isomerien ergeben, wenn das Brom auf derselben oder auf der verschiedenen Seite der Ebene des Pentamethylenringes liegt, wie der Hexamethylenring. Wahrscheinlich befindet sich bei der beständigeren α-Verb. das Brom und der mehr positive Hexamethylenring auf derselben Seite. Die Umwandlung der β- in die α-Verb. erklärt Vf. dadurch, dafs der Sauerstoff vorübergehend durch die Hitze Hydroxylsauerstoff wird und dafs bei der Rückverwandlung in Carbonylsauerstoff vorzugsweise die Anordnung der α-Verb. zu stande kommt. Die von BAMBERGER (**90**. I. 482) adoptierte WALLACH'sche Formel des Camphers hält Verf. für falsch, hauptsächlich deshalb, weil die Camphersäure durch ihre Umwandlung in Hexahydroxylol bei der Hydrolyse als Hexamethylenderivat charakterisiert ist, während kein Beweis existiert, dafs sie, was nach der WALLACH'schen Formel der Fall sein müfste, ein Tetramethylenderivat ist.

I

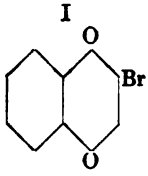


Bei Einw. von Brom auf Campher in Abwesenheit von A. entsteht neben beiden Isomeren eine Fl. vom K_{20}. 160° mit 42,7% Brom, die also ihrem Bromgehalt nach zwischen Mono- und Dibromcampher steht und die noch weiter untersucht werden wird. — Bei Behandlung von gewöhnlichem Bromcampher, in Chlf. gel., mit Chlorsulfonsäure entsteht eine Sulfonsäure, deren Kaliumsalz die Formel $C_{10}H_{14}BrOSO_3K$ hat. (JCh. **57**. 828—33. Oxford. Univ-Lab.) BODLÄNDER.

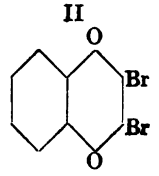
Raphael Meldola u. **Frank Hughes**, *Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrom-α-naphtol*. Bei Einw. von HNO_3 von D. unter 1,5 auf Dibrom-α-naphtol entsteht neben Monobromindon (**90**. I. 943) *Monobrom-α-naphtachinon*. Es gelang nicht, dasselbe zu isolieren, wohl aber konnte durch Behandlung von unreinem Monobromindon mit Brom in eisessigsaurer Lsg. ein bei 216° schm. Körper dargestellt werden,

der mit dem von MILLER (B. 1884. Ref. 355) beschriebenen *Dibrom-α-naphtachinon* identisch ist. Dasselbe ging bei Reduktion mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lsg. in *Dibromdihydroxynaphtalin*, F. 255°, über, welches, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt, ein bei 238° schm. *Monoacetylderivat* bildet. Das Dihydroxynaphtalin ist ein Phenol u. l. sich demgemäfs in Alkalien; der Phenolcharakter geht aber durch den Eintritt einer Acetylgruppe verloren, da das Monoacetylderivat in Alkalien unl. ist. Dem Mono- u. Dibrom-α-naphtachinon schreiben die Vff. die Formel I, resp. II zu. (JCh. **57**. 808—11. Finsbury Technical College.) BODL.

I



II



Martin Krüger, *Über Betaïne von Pyridinbasen.* Vf. hat das Pyridinbetaïn näher untersucht. Aus der vorläufigen Mitteilung soll lediglich die Neigung der Betaïne des Pyridins und β-Pikolins hervorgehoben werden, mit Halogenwasserstoffsäuren basische Salze zu bilden, z. B. $C_7H_7NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O$. (B. **23**. 2608—10. 15/9. [13/8.] Berlin. Chem. Abt. d. phys. Inst.) WAGNER.

C. Liebermann, *Über die Oxydation von Ecgonin.* Nach EINHORN (**90**. II. 109) ist Anhydroecgonin Tropidincarbonsäure, also das Ecgonin Tropincarbonsäure. Es müfsten demnach Ecgonin u. Tropin dieselben Oxydationsprodukte liefern. Dies ist der Fall, durch CrO_3 geht Ecgonin in die von MERLING durch CrO_3 aus Tropin erhaltene *Tropinsäure* über, daneben entsteht eine noch zu untersuchende Säure. Die Tropinsäure wurde näher untersucht, aus der Zus. des Ca- u. Ba-Salzes folgt, dafs sie einbasisch ist. (B. **23**. 2518—22. 15/9. [4/8.].) WAGNER.

Julius Tafel, *Über Strychnin* I. Strychnin nimmt leicht Jodmethyl auf, das Prod. ist nicht, wie STAHLSCHMIDT annahm, das Jodhydrat, $C_{22}H_{24}N_2O_{41}HJ$, sondern ein Ammoniumjodid. Es geht durch Ag_2O in eine Ammoniumbase über, die sich zu Methylstrychnin unter Wasserabspaltung umlagert. Säuren regenerieren aus dem Methylstrychnin die Salze der ursprünglichen Ammoniumbase, doch sind Salze des Methylstrychnins als vorübergehend bestehend anzunehmen. Denn Methylstrychnin giebt in verd. H_2SO_4 gelöst mit $K_2Cr_2O_7$ einen braunen Nd., der nicht entsteht, wenn die saure Lösung des Methylstrychnins gestanden hat oder erwärmt wurde. Methylstrychnin bildet wieder ein Jodmethylat, aus welchem eine Ammoniumbase u. durch Umlagerung dieser Dimethylstrychnin entsteht. Das hieraus gebildete Jodmethyl liefert zwar auch eine Base, sie konnte aber nicht isoliert werden. Versuche, aus den methylierten Strychninen Stickstoff abzuspalten, waren bisher erfolglos. Vf. hat auch die Hydrate des Strychnins untersucht und fand, dafs *Strychnol*, welches LÖBISCH und SCHOOP aus Strychnin und alkoh. Natron erhielten (H. III. 590) der Formel $C_{21}H_{24}N_2O_2$ entspricht u. daher als *Strychninmonohydrat* zu bezeichnen ist, während das *Dihydrostrychnin* von GAL u. ETARD *Strychnindihydrat* genannt wird.

Methylstrychnin, $C_{22}H_{26}N_2O_2$, enthält, frisch krystallisiert, $4H_2O$, bei 108° vorsichtig getrocknet, ist es wasserfrei u. nimmt dann an der Luft, sogar über $CaCl_2$, 2 Mol. H_2O wieder auf, Jodmethylat, $C_{22}H_{26}N_2O_2.JCH_3$, Blättchen aus sd. W., unl. in Ä., wl. in h. A., l. in etwa 30 Tln. sd. W., HNO_3 l. mit blutroter Farbe; *Dimethylstrychnin*, $C_{23}H_{28}N_2O_2$, wird aus der vorigen Verb. durch Ag_2SO_4 u. $Ba(OH)_2$ gewonnen u. durch A. vom Methylstrychnin getrennt, Prismen aus h. W., ll. in A. u. Methylalkohol, kl. in Ä., ll. in h. W., Oxydationsmittel bewirken blutrote Färb., Jodmethylat, $C_{23}H_{28}N_2O_2.JCH_3$, Nadeln aus h. W., l. in etwa 100 Tln. sd. W. *Strychnindihydrat* wird besser mit konz. $Ba(OH)_2$-Lösung dargestellt, man erhitzt 15 Tle. Strychnin mit 30 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ u. 40 ccm W. 12 Std. auf 140°. Man filtriert die heifse mit 2 Vol. W. verd. Lsg. vom unveränderten Strychnin ab, fällt das Di-

hydrat mit Essigs., wäscht mit W. und A., löst in verd. NaOH und fällt durch CO_2. Mit Na, $CH_3.OH$ u. JCH_3 entsteht *Tetramethylstrychnindihydratjodmethylat*, $C_{26}H_{27}N_2O_4J.2H_2O$, Nadeln aus h. W., wl. in W. *Strychninhydrat* zeigt ganz die Eigenschaften, welche für Strychnol angegeben sind (H. III. 590), entspricht aber der Formel $C_{21}H_4N_2O_3.4H_2O$. (B. **23**. 2731—39. 15/9. [13/8.] Würzburg. Univ.-Laborat.) WAGNER.

Medizinische Chemie.

G. Kobler, *Erfahrungen über den Wert des Codeïns als Narkotikum.* Vf. empfiehlt das Codeïn in Dosen von 0,03—0,04 g u. pro Tag 0,1—0,15 g u. beschreibt die Fälle, in denen das Alkaloid an Stelle von Morphin mit Erfolg anzuwenden sein wird. (Wien. Klin. W. 1890. Nr. 12. Sep.-Abdr.) PROSKAUER.

M. Löwenmeyer, *Über Codeïn.* Nach zahlreichen, vom Vf. angestellten Beobachtungen ist das Codeïn ein dem Morphin analog, jedoch weniger intensiv wirkendes Narkotikum, welches von schädlichen Nebenwirkk. frei ist. Bei gewissen Krankheiten (Magengeschwür u. Magenkrebs, bei Krebs der Leber, des Darmes u. des Bauchfelles) hatte aber das Codeïn in 100 Fällen 40—50 mal versagt. Besonders empfiehlt sich das Alkaloid bei Phthisikern. Das Druckgefühl in der Brust, die Seitenstiche, vor allem der quälende, oft schmerzhafte Husten können durch Codeïn auf die Dauer bekämpft werden. Ein Einfluſs des Codeïns bei Herzkranken wurde nicht beobachtet. Nicht befriedigende Resultate wurden damit bei Nervenkrankheiten erzielt. Die Dosierung schwankte zwischen 0,025 u. 0,05 g (Einzeldosis). Der ausgedehnten Anwendung steht noch ein sehr hoher Preis des Codeïns im Wege. (Sep.-Abdr. DMW. 1890. Nr. 20.) PROSKAUER.

Röser, *Über die Zusammensetzung der Flüssigkeit einer hydatischen Cyste.* Die Analyse betrifft die bei der Punktion eines Leberhydatids erhaltene Fl. Ihre D. betrug 1,0075, ihre Rk. war schwach alkal. u. beim Stehen lieſs sie einen Bodensatz fallen, in welchem man mikroskopische Trümmer von Membranen u. Echinokokken erkennen konnte. Die Fl. gab 14,7 g Rückstand u. 9,3 g Asche für 1000 ccm. Letztere bestand aus 6,95 g Chlornatrium, 0,71 g Natriumphosphat, 1,26 g Calciumsulfat, -carbonat u. -phosphat u. 0,38 g Eisen u. Magnesia. Von organischen Stoffen waren folgende vorhanden: in der Wärme u. durch Essigsäure fällbares Eiweiſs 1,06 g, Glykose 0,585 g, in Ä. l. Stoffe (Fette) 0,26 g, Harnstoff 0,5 g, Gallenfarbstoffe, Peptone, Extraktivstoffe 2,995 g. Vf. vergleicht diese Resultate mit den von anderen Analytikern erhaltenen, und bespricht die Ansichten über das Wesen der in Cysten gefundenen organischen, stickstoffhaltigen Körper. Es scheint ihm, als ob die Zusammensetzung der Fl. aus hydatischen Cysten sehr variiere u. von noch nicht näher bestimmten Umständen abhängig sei, z. B. von Mikroorganismen, welche bei der Punktion eingeführt werden, von der Art der Organe, in welchen sich die Cysten vorfinden, von den Entwickelungsstadien der Echinokokken u. dergl. m. (JPCh. [5.] **22**. 244 bis 249. 15/9.) PROSKAUER.

E. Tauber, *Über das Schicksal des Morphins im tierischen Organismus.* Die Angaben über das Schicksal des Morphins im Organismus gehen auseinander: nach den einen soll das Morphin im Körper zers. werden, u. ist weder in den Organen, im Blute noch im Harn nachweisbar, nach anderen geht es unverändert in den Harn über. Vf. suchte die Frage zur Entscheidung zu bringen u. zunächst das zum Blute zugeführte Alkaloid wieder zu gewinnen. Die Morphinbestimmungsmethode war folgende: Das aufs Vierfache verdünnte Blut wird durch Essigsäure schwach angesäuert und zur Koagulation gebracht, koliert und mit saurem Wasser bis zur Farblosigkeit ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag absetzen gelassen, filtriert, mit W. u. dann mit 95%ig. A. gewaschen, bis einige

Tropfen des Filtrates mit FRÖHDE's Reagens keine Färbung mehr geben. Das Filtrat wird vom A. befreit, mit H_2S entbleit, eingedampft, mit A. aufgenommen, die alkoh. Lsg. wieder eingedampft, dieser Rückstand in wenig W. aufgenommen, das Morphin u. durch Zusatz von pulverisiertem Natriumdicarbonat krystallinisch ausgefällt. Ist die Morphinausscheidung (nach Stunden oder Tagen) beendet, so wird die Base gewogen u. unter Berücksichtigung ihrer Löslichkeit in W. (1 mg in 1 ccm) ihre Menge berechnet. Mit dieser Methode liefsen sich über 95% des dem Blute hinzugefügten Morphins wiederfinden. Um festzustellen, ob das Morphin in den einzelnen Organen eine Zers. erfahre, wurde das SCHMIEDEBERG-JACOBY'sche Verfahren des Durchleitens der lebend erhaltenen Organe benutzt, unter Berücksichtigung der Möglichkeit, dafs die Base eine Paarung mit Glykuron- oder Schwefelsäure eingehen könne. Selbst nach stundenlangem Durchleiten von arterialisiertem Blute durch die Schweinsniere u. Schweinsleber wurden bis zu 94,1% des dem Blute hinzugefügten Morphins wiedergefunden; es hatte also weder in der Niere, noch Leber eine Zers. stattgefunden. Dagegen liefsen sich aus den Fäces eines Hundes, der innerhalb zehn Tagen 1,6 g Morphinchlorhydrat subkutan erhalten hatte, 0,512 g Morphin wieder gewinnen. Es ergiebt sich hieraus in Erweiterung der Angaben von LEINEWEBER u. ALT das auch forensisch wichtige Resultat, dafs subkutan einverleibtes Morphin unverändert durch den Magendarmkanal, resp. durch die Fäces ausgeschieden wird. (APth. **27**. 335. Pharmak. Inst. Strafsburg; Cm. **28**. 685—86. 13/9.) PROSKAUER.

E. Pfuhl, *Bakteriologische Prüfung der antiseptischen Wirksamkeit der für den Feldgebrauch bestimmten Sublimatverbandstoffe.* Die nach der Kriegssanitätsordnung hergestellten Sublimatverbandstoffe verlieren beim Lagern, wie durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt ist, mehr oder weniger schnell ihren Sublimatgehalt. Vf. hat sich die Frage gestellt, welches der geringste Gehalt an Sublimat wäre, bei welchem der Verbandstoff noch antiseptisch wirkt. Zu diesem Zwecke wurde eine gröfsere Zahl solcher Verbandpäckchen aus verschiedenen Depots u. von verschiedenem Alter (1 Tag bis $2^1/_2$ Jahre alt) unters. Zugleich mit der bakteriologischen Unters. wurde die chem. Best. der Menge des unverändert gebliebenen Sublimatgehaltes vom unterzeichneten Referenten auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt. (Reduktion mit phosphoriger Säure zu Quecksilberchlorür, eine Methode, die mit der Bestimmung als Quecksilbersulfid verglichen, sehr gut übereinstimmende Resultate ergab; über die durch die chemische Prüfung erhaltenen Resultate wird Referent noch berichten.) Bei seiner Unters. folgte Vf. im grofsen u. ganzen die LAPLACE'sche Methode unter Berücksichtigung der BEHRING'schen Arbeiten (**88**. 287; **89**. I. 752. 856; **90**. I. 326) u. derjenigen von GEPPERT (**90**. I. 539. 911.) Die Methode bestand im wesentlichen darin, die zu untersuchenden Päckchen mit einem mit Staphylok. pyog. aur. infizierten Blutserum zu durchtränken, bei Brüttemperatur einige Zeit zu erhalten u. dann die Anzahl der am Leben gebliebenen Eiterkokken, resp. die Vermehrung derselben im Sublimatmull durch das ESMARCH'sche Verfahren (**86**. 699) festzustellen. Als Kontrolle wurde auch Blutserum zu letzterem Zwecke verwendet. Die Unterss. ergaben, dafs diejenigen Sublimatverbandpäckchen, welche noch 0,0892% oder mehr unverändertes Sublimat enthielten, antiseptisch wirksam waren. Bei genauer Ausführung der chemischen Unters. genügt also schon diese, um festzustellen, ob ein Verbandstoff noch antiseptisch wirkt oder nicht. Als Grenze für die antiseptische Wirkung der Weinsäuresublimatverbandstoffe wurde zwischen 0,09 bis 0,119% Sublimatgehalt ermittelt. (Sep.-Abdr. D. militärärztl. Z. 1890.) PROSK.

Bakteriologischer Kasten *für Sanitätsoffiziere, bei Untersuchungen aufserhalb der hygienischen Untersuchungsstelle.* Der Generalstabsarzt der Armee Dr. v. COLER hat einen solchen Kasten, welcher vom Stabsarzt PFUHL zusammengestellt ist, den Garnisonlazarethen zur Anschaffung befohlen. Derselbe soll von demjenigen Sani-

tätsoffizier gebraucht werden, welcher mit der Entsendung in andere Garnisonen beim Ausbruche von Epidemien betraut ist. Der Kasten, in der Größe eines Reisehandkoffers, faßt alle Geräte, welche zur bakteriologischen Prüfung von W., Boden, Nahrungsmitteln etc. gebraucht werden, u. gestattet ferner noch, Proben verdächtigen Materiales, die erst nach der Rückkehr von der Reise im Laboratorium durch kompliziertere Züchtungsverfahren etc. untersucht werden können, zu transportieren. Da auch der Chemiker sehr häufig in die Lage versetzt wird, an Ort u. Stelle fern von seinem Laboratorium bakteriologische Unterss. ausführen zu müssen, so sei auf diesen bakteriologischen Kasten hier aufmerksam gemacht. Leider hört oder liest man noch immer (z. B. M. u. A. Jolles **90**. I. 683), daſs Experten Wasserproben bakteriologisch auf ihre Keimzahl untersuchen, nachdem diese lange Zeit transportiert worden waren. Daſs eine bakteriologische W.- oder Bodenunters. etc. nur dann einen Schluſs auf die Beschaffenheit des Objektes gewährt, wenn die Unters. unmittelbar nach der Probeentnahme, am besten also an Ort u. Stelle, angesetzt, resp. ausgeführt wird, scheint mithin noch keine genügende Beachtung gefunden zu haben.

Der in Rede stehende Kasten hilft also einem längst gefühlten Bedürfnisse ab. Er enthält alle bakteriologischen Geräte, optischen Instrumente, Farblsgg., welche unumgänglich notwendig für solche Unterss. sind, auf einen kleinen Raum zusammengedrängt. Da zum Gieſsen der Platten kein sogen. Gieſsapparat mitgeführt werden kann, so sind die Glasplatten mit erhabenem Emaillrand versehen, welcher das Herunterflieſsen der Gelatine schon verhindert, wenn die Platte nur annähernd horizontal liegt. Die Platte bedeckt man mit einem beliebigen Teller, welcher überall beschafft werden kann. Ist die Gelatine erstarrt, so stellt man sich aus zwei übereinander gestützten Tellern eine feuchte Kammer her, falls man das Resultat an Ort u. Stelle abwarten muſs. Anderenfalls kann das Ausgieſsen der geimpften Gelatine in kleinen Doppelschälchen, welche ebenfalls im Kasten, ohne Verunreinigungen befürchten zu lassen, transportiert werden können. Nötigenfalls wird man auch sogen. Esmarch'sche Rollröhrchen anfertigen können (vgl. **86**. 699.) Da im Kasten auch Gegenstände zur Reinigung u. zur Desinfektion der Geräte untergebracht sind, so kann man die Platten nach dem Gebrauche an Ort u. Stelle wieder in den Stand setzen.

Will man die Kolonien auf der Platte zählen, so legt man diese auf das mitgebrachte Stück mattschwarzer Pappe, setzt die Holzleistchen, die eine Höhe von 6 mm haben, zu beiden Seiten der Platte, deckt die Glasplatte mit dem Zählnetze darüber u. zählt nun mit der Lupe in bekannter Weise die Kolonien. Für die Reise wird der Kasten in einen wasserdichten Segeleinwandüberzuge mit Lederbesatz gesteckt. (Zu beziehen bei H. Rohrbeck, Berlin NW. Karlstr. 24.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Petri, *Sind die über die gesundheitswidrigen Einflüsse von Begräbnisplätzen bestehenden Ansichten noch, event. inwieweit haltbar?* Die in den Leichen etwa vorhandenen, bis jetzt bekannten organisierten Krankheitserreger, tierische u. pflanzliche Parasiten, insbesondere die pathogenen Bakterien gehen, soweit ihr diesbezügliches Verhalten experimentell geprüft worden ist, in relativ kurzer Zeit nach dem Begräbnis zu grunde. Es gilt dies insbesondere auch von den Erregern der Cholera, des Typhus u. der Tuberkulose. Die Zeit, innerhalb welcher dies geschieht, ist cet. par. abhängig von der Beschaffenheit des Sarges u. des Grabes. Schon lange, bevor der Verwesungsprozeſs sein Ende erreicht hat, sind die erwähnten Krankheitserreger abgestorben. Es ist kein Grund vorhanden anzunehmen, daſs diejenigen organisierten Krankheitserreger, deren Verhalten in begrabenen Leichen bisher noch nicht experimentell geprüft worden ist, sich anders, als vorhin angegeben, verhalten werden.

Unsere Erfahrungen über das Verhalten der Bakterien im Boden, insbesondere die keimfreie Beschaffenheit des Grundwassers auch auf den Kirchhöfen, lassen die Furcht als gänzlich unbegründet erscheinen, als könnten die mitbegrabenen Infektionskeime, noch bevor sie der schon erwähnten Vernichtung anheimfallen, in das Trink- oder Nutzwasser gelangen, welche von den Begräbnisplätzen selbst oder aus deren näheren oder weiteren Umgebung entnommen werden, oder gar in die Luft übergeführt werden. Auch bezüglich der noch nicht bekannten Infektionserreger liegt keine Wahrscheinlichkeit eines anderen Verhaltens vor. Durch die beim Verwesungsprozesse auftretenden chemischen Zerfallsprodd. der Leichen, incl. der in denselben etwa vorhandenen Leichengifte (Ptomaïne, Toxine u. dgl.) kann bei einem ordnungsmäfsigen Betriebe der Begräbnisplätze eine Verunreinigung selbst der in der Nähe befindlichen Brunnen in einem die Gesundheit der Anwohner schädigenden Mafse nicht stattfinden. Die aus den Leichen in den Boden eindringenden, resp. durch das Grund- oder Oberflächenwasser ausgewaschenen Stoffe werden entweder bis zur Unwirksamkeit verdünnt oder durch die chemischen u. physikalischen Kräfte des Bodens unschädlich gemacht. Die bei der Verwesung der Leichen auftretenden gasförmigen Prodd. sind nicht im stande, irgend eine die Gesundheit schädigende Wirk. auszuüben. Selbst der bei abnormen Verhältnissen hier u. da in seltenen Fällen in der Nähe der Gräber oder Kirchhöfe bemerkte Leichengeruch ist ungefährlich. Die Kirchhöfe üben daher keinen gesundheitsschädigenden Einfluſs aus. (Hygien. Sekt. X. Intern. mediz. Kongr. Berlin 1890.) PROSKAUER.

Otto Roth, *Ein Desinfektionsapparat für Kleider und Verbandstoffe.* Der Apparat hat eine ähnliche Konstruktion wie die kleineren von RIETSCHEL u. HENNEBERG konstruierten cylindrischen Desinfektionsapparate, kann mit gröfseren Gasbrennern in Betrieb gesetzt werden, und findet bei demselben eine Überhitzung des Wasserdampfes nicht statt. (Sep.-Abdr. a. Korresp. Bl. schweiz. Ärzte. **20**. Zürich.) PROSK.

Benno Kohlmann, *Der Keimgehalt der sterilisierten Milch des Handels.* Von zwei Proben sterilisierter Milch des Handels enthielt die eine 350 000 Keime im Kubikzentimeter, während die andere keimfrei war. Vf. zählte ferner den Keimgehalt frischer roher Milch (I), u. in der Küche aufgekochter Milch (II) u. verglich diesen mit der im Leipziger Leitungswasser (III) u. im W. eines Hausbrunnens (IV) vorhandenen Keimzahl. I enthielt 160 000 Keime, II 158, III 1064, IV 12 000 und V dest. W. 430 Keime pro Kubikzentimeter. Die Ursache des hohen Keimgehaltes obiger sterilisierten Milch kann einmal ungenügendes Sterilisieren sein, oder die Milch war mit einem sehr bakterienreichen W. vor der Sterilisation versetzt worden. Vf. schliefst daraus, dafs die bisher gebräuchlichen Sterilisationsmethoden noch ungenügende u. unsichere seien (vgl. BITTER, **90**. I. 1071; STRUB, **90**. II. 355). (ApZ. **5**. 535. 10/9. Leipzig.) PROSKAUER.

J. Szilasi, *Frauenmilchanalysen.* Vf. hat eine Reihe von Frauenmilchanalysen ausgeführt, um den eventuellen Zusammenhang zwischen der chemischen Zus. der Milch einerseits u. dem Gesundheitszustande und Körperbau der Mutter, sowie der Gewichtszunahme des Kindes andererseits zu konstatieren. Die Bestimmung des Fettes, des Zuckers und der Eiweifsstoffe geschah nach dem Verfahren von RITTHAUSEN, das Vf. etwas modifizierte. 10 g Milch wurden mit W. auf ca. 200 ccm gebracht, mit 5 ccm $CuSO_4$-Lsg. (103,92 g $CuSO_4$ + 5 aq. in 1 l) vers. u. so lange NaOH-Lsg. (D. 1,018) zugegeben, bis die Fl. eben neutral oder schwach sauer reagiert, wozu 7—7,5 ccm NaOH-Lsg. genügen. Man läfst nach gutem Umrühren einige Stunden stehen und filtriert dann den starken käsigen Nd., welcher aufser dem Cu alle Eiweifsstoffe und das Fett enthält, auf einem tarierten Filter ab, wäscht mit h. W. aus und trocknet bei 100° etc. Das Fett wird aus dem gewogenen Nd. mit Ä. im SOXHLET-Apparat extrahiert, der Zucker im Filtrat des Cu-Nd. gewichtsanalytisch

mit FEHLING'scher Lsg. bestimmt. Die Resultate der Analysen sind folgende im Zusammenhang mit den Daten des behandelnden Arztes:

Nr.	D.	100 g Milch enthalten Gramm: Fett.	Zucker.	Eiweifs.	Asche.	Trockensubstanz.	Wie alt ist die Mutter? Jahre.	Das wievielte ist das Kind?	Ist die Mutter stark oder schwach?	Hat die Mutter viel oder wenig Milch?	Wie alt ist das Kind? Tage.	Gewichtszunahme des Kindes pro Tag im Durchschnitt. Gramm.
1	1,03081	3,00	6,52	1,55	0,19	11,26	21	1.	stark	viel	63	35
2	1,03022	4,89	6,59	1,97	0,20	13,65	21	1.	„	„	12	25
3	1,03009	4,75	7,10	1,73	0,20	13,78	28	2.	„	„	35	40
4	1,03245	3,24	6,89	1,85	0,16	12,14	36	2.	schwach	wenig	17	20
5	1,03393	3,86	6,59	2,05	0,19	12,69	21	1.	stark	„	14	10 (Frühgeburt)
6	1,03354	2,72	6,74	1,90	0,23	11,59	22	1.	„	„	14	23
13	1,02903	4,13	6,48	1,85	0,19	12,55	26	1.	„	viel	14	23
14	1,02954	4,76	6,32	1,73	0,19	13,07	22	1.	„	„	14	35
15	1,03487	2,65	7,34	1,77	0,20	11,96	26	1.	„	„	16	36
16	1,03508	2,30	6,81	2,10	0,23	11,66	28	1.	„	„	24	30
17	—	3,06	6,96	1,97	0,14	12,13	23	1.	schwach	wenig	14	10 (Frühgeburt)
19	1,03558	3,06	6,90	2,06	0,19	12,21	40	9.	stark	viel	14	20
20	1,03478	2,58	7,56	1,55	0,17	11,86	32	2.	„	„	15	35
24	1,03358	2,41	7,57	1,76	0,17	11,91	24	1.	„	„	12	30
25	1,03380	2,67	7,27	1,85	0,20	11,99	22	1.	„	„	12	40
26	1,03181	4,40	7,22	1,66	0,15	13,25	22	2.	schwach	wenig	13	20
27	1,03329	3,56	7,08	2,23	0,22	13,04	24	1.	stark	viel	14	40
28	1,03638	3,28	7,03	2,23	0,23	12,77	28	2.	„	„	14	25
29	1,03432	3,67	6,78	1,85	0,25	12,55	22	4.	„	wenig	14	20
30	1,03508	2,49	7,25	1,57	0,20	11,51	33	1.	schwach	viel	14	40
31	1,03290	1,00	7,35	1,26	0,20	9,81	30	2.	stark	„	8 Mon.	50
32	1,03100	1,92	6,95	1,37	0,20	10,44	18	1.	schwach	„	63	25
33	—	3,66	7,46	1,84	0,25	13,21	34	1.	stark	wenig	50	20
34	1,03284	4,15	7,17	2,05	0,28	13,55	22	3.	„	viel	14	30
35	1,03181	4,13	7,14	1,99	0,19	13,45	25	.	schwach	wenig	20	20
36	1,03118	4,78	7,10	1,96	0,20	14,04	30	.	stark	viel	16	35

(ChZ. **14**. 1202—3. Ungar. Polytechn.) HEFELMANN.

Balland, *Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Mehle.* Um die Ephestia Kuchniella in mehreren Mehlmagazinen zu vernichten, wurden diese geschwefelt. Hierbei waren einige Säcke Mehl mit ausgeschwefelt worden, u. bei nachträglicher Verwendung erwies sich dieses für die Brotbereitung untauglich. Vf. hat deshalb untersucht, welche Veränderungen die schweflige Säure bei dem Mehl verursacht hatte. Äufserlich erleidet dasselbe dadurch keine Veränderungen, jedoch verliert der Kleber seine Kohäsion, läfst sich mit der Stärke auswaschen und nur in einer Menge von 6—7% aus dem Mehle gewinnen. Bei der Analyse der Asche wurde eine Vermehrung der Sulfate nicht konstatiert, dagegen wiesen alle Rkk. darauf hin, dafs das SO_2 zu Schwefel reduziert worden war. An dieser Rk. beteiligen sich die im Mehl vorhandenen Fermente, sowie der Kleber. Als ein Mehl mit nahezu 30% Klebergehalt mit geringen Mengen H_2S, SO_2, H_2SO_4 u. Ammoniumsulfid behandelt worden war, war es nicht mehr möglich, den ursprünglich vorhandenen Klebergehalt wiederzugewinnen. Hierbei findet keine Zers., sondern nur eine Modifikation des Klebers statt, welcher seine nährenden Eigenschaften beibehält; bei Verwendung kräftiger Hefe würde das geschwefelte Mehl auch für die Brotbäckerei wieder geeignet sein.

Vermehrung des Sauerteiges, Mischen des geschwefelten mit frischem Mehle u. Vermehrung des Kochsalzes lieferten ebenfalls ein wohlschmeckendes Brot. (JPCh. [5.] **22**. 241—44. 15/9.) PROSKAUER.

Forster (Amsterdam), *Über Massenernährung in Kriegs- und Epidemiezeiten.* Die Ernährung breiter Volksschichten in Zeiten von Epidemieen u. Krieg muſs einen Gegenstand hygienischer Fürsorge bilden, welche sich erstrecken soll a) auf die zweckmäſsige, quantitative Zusammenstellung der Nahrung, die den Bedürfnissen der verschiedenen Teile einer Bevölkerung entspricht; hierbei besteht keine Veranlassung, um von den VON VOIT aufgestellten Normen der Nahrung für verschiedene Lebensverhältnisse abzuweichen. b) Auf die geeignete Auswahl der Nahrungsmittel u. die Beschaffung der für den besonderen Zweck passenden Speisen u. Getränken. c) Auf die Vermeidung der Verschleppung von Krankheitskeimen durch die verschafften Speisen während des Herrschens der Epidemie. Diese Massenernährung ist bereits im Frieden u. epidemielosen Zeiten vorzubereiten; es sind daher die Einrichtungen, welche geeignet sind, den Massen der Bevölkerung die Beschaffung der täglichen Kost zu erleichtern, tunlichst zu unterstützen u. in geeigneter Weise zu organisieren. Zu solchen Einrichtungen gehören vor allem die sog. Volksküchen, Volkskosthäuser, Fabrikküchen etc., event. auch die Küchen öffentlicher Anstalten. Ja auch private Speiseanstalten können unter Umständen dazu einbezogen werden. Entsprechend den zu stellenden hygienischen Forderungen bedürfen die genannten Einrichtungen von vornherein, um in abnormalen Zeiten den Zweck zu erfüllen, sachkundiger, ärztlicher Anordnung u. Aufsicht, die nicht etwa erst beim Ausbruche einer Epidemie in Thätigkeit tritt. Hierzu sind zunächst Ärzte angewiesen, die hygienisch geschult sind; in gröſseren Gemeinden sind dazu besondere Ärzte oder Sanitätsbeamte berufen. (Hygien. Sekt. X. Intern. med. Kongr. Berlin 1890.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Hugo Andres, *Zur Frage über das neutrale salicylsaure Quecksilber.* Das Quecksilbersalicylat zeichnet sich vor den analogen (Phenol-, Thymol-, Naphtol-) Quecksilberpräparaten durch seine bewiesene geringere Giftigkeit bei innerlichem u. äuſserlichem Gebrauche aus. Das nach der Vorschrift von GÖPEL (**89**. I. 644) dargestellte Quecksilbersalicylat enthält nach den Analysen des Vfs. 59,20 u. 59,34% Hg, entspricht also nicht der neutralen Verb. $(C_6H_4[OH].COO)_2Hg$, sondern dem basischen Salze $C_6H_4<\overset{O}{\underset{COO}{—}}>Hg$. Die Darstellungsweise des ersteren Salzes muſs demnach noch als eine offene betrachtet werden. (PRu. **29**. 517—19. 19/8. Grodno.) PROSK.

Ch. Astre, *Studie über die Oxyjodüre des Wismutes.* Die in der Pharmazie unter der Bezeichnung Wismutoxyjodür, -subjodür u. basische Jodüre angewandten Verbb. scheinen Mischungen vorzustellen von Oxyjodür mit Wismutoxyd u. -subnitrat. Die Zusammensetzung des Präparates wechselt natürlich mit der Art der Darst. Vf. hat nun die nach den verschiedenen Pharmakopöen u. Autoren resultierenden Prodd. analysiert u. gefunden, daſs nur die Zers. des Wismutjodids mit W. ein Prod. von konstanter Zusammensetzung liefert, während alle anderen Methoden (JAILLET, das englische Verfahren, MERK, FISCHER, MAGO, KASPAR etc.) unreine Präparate und solche von wechselnder Zusammensetzung ergaben. Das wirkliche Oxyjodür hat die Zusammensetzung BiOJ, u. da alle therapeutischen Verss. mit den nach den verschiedenen Vorschriften gewonnenen Präparaten angestellt worden sind, so sind neue derartige Unterss. erforderlich. (JPCh. [5.] **22**. 195—200. 1/9.) PROSKAUER.

Georg Inkna, *Über das Condurangin* (**89**. II. 589). Kocht man Condurangin mit 1% H_2SO_4 in wss. Lsg., so verwandelt sich die ganze Fl. anfangs in eine feste Gallerte,

die sich bei weiterem Kochen unter Abscheidung eines Harzes wieder verflüssigt. Dabei wird ein von Traubenzucker verschiedener, nicht vergärbarer Zucker abgespalten, der auf FEHLING'sche Lsg. dieselbe Wirkung hat wie 14% Traubenzucker. Kocht man die wssr. Lsg., so gesteht sie ebenfalls zuerst zu einer Gallerte, die sich später unter Abscheidung eines Harzes klärt. Das Harz l. sich in k. W. vollständig wieder auf; es hat eine stark toxische Wirkung, während der beim Kochen in Lsg. gebliebene Anteil des Condurangins relativ ungiftig ist. Der letztere spaltet beim Kochen mit Säuren 19,3% Glykose ab, das Harz 11,85%. Aufser diesen beiden Substanzen enthält das Condurangin ein Harzglykosid, welches der wssr. Lsg. des Condurangins durch Ä. entzogen werden kann u. beim Kochen mit Säuren Zucker abspaltet. Die mit W. extrahierte Rinde enthält noch ein glykosidisches Harz, welches in A., Ä., Chlf., Amylalkohol l., in PAe. wl. ist und 3,3% Glykose beim Kochen mit 1%iger H_2SO_4 abspaltet. Das Harz hat toxische Wirkung.

Betreffs der physiologischen Wirkung des Condurangins stellte Vf. fest, dafs bei direkter Einführung in das Blut 20—24 mg, bei Einführung in den Magen 40—45 mg für ein Kilo Körpergewicht von Hunden oder Katzen die tödliche Gabe ist. Die Vergiftungserscheinungen sind zentraler Natur u. bestehen in Lähmung, Koordinationsstörung, Herabsetzung der Sehnen- u. Hautreflexe, Erbrechen. Das Herz, die Blutgefäfse, die Darmperistaltik bleiben unbeeinflufst. Die Wirkung scheint sich nicht auf das Rückenmark, sondern auf das Gehirn, bezw. die Medulla oblongata zu erstrecken.

L. REUTER, von dem der vorliegende Auszug herrührt, bemerkt, dafs er das Condurangin des Handels aus vier Anteilen zusammengesetzt fand, von denen einer nur in geringen Mengen vorhanden, sich in PAe. l.; etwa $^2/_5$ sind in Ä., etwa $^2/_5$ in A. l., u. Spuren eines schwach alk. reagierenden Körpers blieben unl. Die Analysen verschiedener Proben der in Ä. u. der in A. l. Anteile lieferten schwankende Zahlen und zeigten, dafs keine einheitlichen Stoffe vorlagen. (Arbeiten aus d. pharmakol. Inst. von KOBERT in Dorpat. 1890. Heft 4; RPha. 1. 205—6.) BODLÄNDER.

Pietro Spica, *Über die vermeintliche Unverträglichkeit des Antipyrins mit Natriumsalicylat und über Antipyrinsalicylat.* Im PCH. 1888 S. 557 ist die Notiz gegeben, dafs analog dem Vorgange zwischen Phenol u. Campher, nach DESESQUELLE auch eine Mischung von 1 Tl. α- oder β-Naphtol mit 2 Tln. Campher sich zu einem farblosen Sirup verflüssigt. Späterhin, l. c. S. 647, sind die Beobachtungen dahin erweitert worden, dafs noch eine ganze Reihe anderer Körper diese Eigenschaft, sich mit Campher zu verflüssigen, mit dem Naphtol gemeinsam haben (89. I. 53); auch eine ganze Anzahl von Verflüssigungen zweier Produkte, deren eines nicht Campher ist, wurde beobachtet. Vf. hat nun das Flüssigwerden einer Mischung von Antipyrin und Natriumsalicylat (gleiche oder äquimolekulare Gewichtsmengen) beobachtet und nähere Unterss. darüber angestellt. Es ergab sich folgendes: Die Erscheinung, dafs Antipyrin u. Natriumsalicylat sich beim Mischen verflüssigen, rührt nicht von der Bildung eines Antipyrinsalicylates her, noch von der eines freien Alkalis — die Mischung reagiert alkalisch, während die Lsg. der beiden Komponenten schwach sauer ist —, sondern beruht einfach auf der Aufnahme von W. aus der Umgebung. Weder bei diesem Übergange in den flüssigen Zustand, noch auch beim Schmelzen in der Hitze, geht eine chemische Veränderung vor sich, oder falls eine solche doch statt hat, entsteht ein Produkt von aufserordentlich geringer Beständigkeit, das selbst durch W. zerlegt wird. Das Natriumsalicylat wird in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Umgebung flüssig, das Antipyrin nicht; nichtsdestoweniger besteht, falls beim Zusammenbringen der beiden Substanzen ein Teil noch fest bleibt, dieser eben nur aus Natriumsalicylat. Als die wahrscheinlichste Erklärung für dies Verhalten erscheint, dafs bei dem Vorgange des Flüssigwerdens das Natriumsalicylat beginnt,

W. aus der mehr oder weniger feuchten Umgebung aufzunehmen, und daſs in der nun entstehenden Flüssigkeit das Antipyrin sich leichter auflöst als das Salicylat selbst.

Als Ersatz für diese Mischung, die zu therapeutischen Zwecken dient, hat Vf. das *Antipyrinsalicylat* vorgeschlagen, das er auf diese Weise darstellt: Antipyrin wird in viel W. gelöst, die Lsg. zum Sieden erhitzt u. zu kleinen Teilen die äquimolekulare Menge Salicylsäure zugesetzt. Bei genügender Wassermenge bekommt man eine klare Fl., aus der sich bei langsamem Abkühlen schöne Krystalle abscheiden; Schuppen u. Büschel, einzeln farblos u. durchsichtig, in Menge weiſs. Ll. in A., Ä., Chlf., Bzn., weniger in CS_2; die Lsgg. reagieren schwach sauer u. haben zuerst einen süſsen, dann einen bitteren Geschmack. F. 89—90°. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zers. ein. Es verflüssigt sich mit Natriumsalicylat nicht. Gleich der Salicylsäure giebt es mit Fe_2Cl_6 eine violette Färbung u. ähnlich dem Antipyrin mit salpetriger Säure eine grüne. Die Analyse ergab die Formel: $C_{11}H_{12}N_2OC_7H_6O_3$. (Or. **13**. 145—52. Mai. 1890. Januar. Padua.) LE BLANC.

L. Scholvien, *Salipyrin Riedel.* Unter diesem Namen wird Antipyrinsalicylat von der RIEDEL'schen Fabrik in Berlin versandt. Das Salz wurde schon von SPICA (vorst. Ref.) dargestellt, seine Darst. gestaltet sich indes einfacher als der Genannte angegeben, wenn man das Antipyrin u. die Salicylsäure im molekularen Verhältnisse ohne oder mit wenig W. auf dem Dampfbade erhitzt. Beide schm. zu einem Öle zusammen, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und dann aus A. umkrystallisiert wird. Ebenso einfach ist folgendes Verfahren: Man l. das Antipyrin in W., die Salicylsäure in Ä. u. schüttelt beide Lsgg. kräftig durcheinander. Das in W. fast unl., in Ä. wl. Salz scheidet sich langsam in schönen Krystallen aus. Sehr schöne Krystalle können auch erhalten werden, wenn man nicht zu konz. Lsgg. von Antipyrin in Chlf. und von Salicylsäure in Ä. mischt. Das nach dem zum Patent angemeldeten Verfahren dargestellte Salipyrin RIEDEL ist ein weiſses, grob krystallinisches, geruchloses Pulver, von nicht unangenehmem, etwas herb-süſslichem Geschmack. In A. u. Bzl. ist es ll., in Ä. wl., in W. swl. Das Krystallisationsvermögen des Salzes ist besonders hervorzuheben. Der F. liegt bei 91,5°, die Zus. ist $C_{18}H_{18}N_2O_4$ oder $C_{11}H_{12}N_2O.C_7H_6O_3$. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert das Antipyrin quantitativ Salicylsäure, beim Erwärmen mit Natronlauge Antipyrin. (PZtg. **35**. 395. 25/6.) SACHSSE.

P. Spica, *Antipyrinsalicylat.* Vf. wendet sich gegen die vorstehende Mitteilung über das RIEDEL'sche Präparat, indem er bemerkt, daſs das von ihm angewandte u. beschriebene Verfahren zur Herstellung desselben Präparates auf der gegenseitigen Einw. von Lsgg. von Salicylsäure und Antipyrin beruhe. Die Arbeit des Vfs. über dieses Salz stammt nicht erst, wie in der vorstehenden Mitteilung mit bemerkt worden war, aus dem Januar dieses Jahres, sondern das Salz wurde vom Vf. schon im September vorigen Jahres in einer Sitzung des italienischen medizinischen Kongresses zu Padua vorgezeigt u. beschrieben. Das Antipyrinsalicylat, wie es Vf. beschrieben, ist ein in Ä. ll. Salz. Vf. leitet aus dem Gesagten das Recht ab, das Patent zur Herstellung des fraglichen Salzes für sich in Anspruch zu nehmen. (Or. **13**. 217—19. Sep. vom Vf.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

J. H. Smith, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes.* Nach dem von dem Vf. früher (**87**. 466 u. 826) beschriebenen Verfahren der Oxydation durch Permanganat kann man auch stickstoffhaltige Verbb. vollständig oxydieren unter Abspaltung des Stickstoffes im freien Zustande oder unter gewisser Bedingung

unter Oxydation desselben zu Salpetersäure, wenn man der Lösung eine kleine Menge Bromkalium zufügt. Das aus dem Bromkalium freigewordene Brom oxydiert *Ammoniak* zu Stickstoff und W., und der dabei entstandene HBr wird durch Permanganat wieder zu Brom u. W. oxydiert. Es sind aber nur ganz bestimmte u. anscheinend vom Vf. noch nicht genügend erforschte Bedingungen, unter denen der Verbrauch an Permanganat genau der für die Oxydation des NH_3 zu N_2 u. H_2O berechnete ist; es wird meist mehr Permanganat verbraucht, weil der Stickstoff teilweise zu N_2O_5 oxydiert wird. Von einer „Methode zur Bestimmung des Stickstoffes" kann also noch nicht geredet werden. Die Bildung von N_2O_5 betrug in einzelnen Fällen 72% der nach der Gleichung:

$$2NH_3 + 8O = N_2O_5 + 3H_2O$$

erwarteten.

Die Oxydation der *Cyanverbindungen* erfolgte durch Permanganat u. Bromkalium immer zu N_2O_5 u. CO_2; in Abwesenheit von Bromkalium scheint das entstandene Cyangas die Rolle des Broms zu übernehmen, indem nach der Gleichung:

$$9C_2N_2 + C_2N_2 + 9H_2O = 18HCN + 2CO_2 + N_2O_5$$

„gewisse Moleküle des entwickelten Cyans ihre eigene Individualität (?) behalten u. andere Moleküle angreifen". Es findet daher durch Permanganat für sich eine langsame, aber sehr weitgehende Oxydation des Cyanstickstoffes zu N_2O_5 statt. Zu analogen Resultaten führten die Versuche mit Kaliumferro- und -ferricyanid. Beim *Rhodankalium* scheint zuerst der Schwefel oxydiert u. KCN freigemacht zu werden, nach der Gleichung:

$$2KCNS + O_3 = KCN + SO_3.$$

Die weitere Einw. von Permanganat in Ggw. u. in Abwesenheit von Bromkalium erfolgt ebenso wie bei den Cyaniden.

Harnstoff wird durch Permanganat allein nicht angegriffen; auf Zusatz von Bromkalium erfolgt Abspaltung von Stickstoff, CO_2 u. W., begleitet von teilweiser Oxydation des Stickstoffes zu Salpetersäure, wie beim Ammoniak. Auch bei der Oxydation des *Eiweifs* scheinen ähnliche Verhältnisse obzuwalten.

Vf. glaubt, dafs alle Bestimmungen organischer Substanz durch Oxydation mit Permanganat mit Fehlern behaftet sind, sobald, was fast immer der Fall ist, Chloride zugegen sind. Chloride wirken ähnlich wie Bromide; das aus ihnen abgespaltene Chlor oxydiert einen Teil des NH_3 zu N und zu N_2O_5, und der Betrag dieser Oxydationen variiert nicht nur mit der Menge von Chlor u. Stickstoff, die zugegen sind, sondern ist auch abhängig von der Ggw. anderer Salze. So verhindert z. B. Natriumsulfat in grofsen Mengen, welches die Einw. von Bromiden nicht beeinflufst, dafs Chloride auf NH_3 oxydierend einwirken. (ChZ. **14**. 1223—29.) BODLÄNDER.

R. Ormandy u. **J. B. Cohen**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Nitrate und Nitrite im Wasser.* Für die Reduktion von Nitraten und Nitriten empfehlen die Vff. an Stelle der von GLADSTONE u. TRIBE vorgeschlagenen Zinkkupferpaare solche von Aluminiumquecksilber, die dargestellt werden durch kurzes Eintauchen von Aluminiumblech in Sublimatlösung. Das Aluminium mufs vorher durch Erhitzen im Wasserstoffstrome oder in der freien Flamme von anhängendem Fett befreit werden, weil sich aus diesem zuweilen Ammoniak abspaltet. Nitrate und Nitrite werden weit schneller als durch die Zinkkupferpaare u., wie Beleganalysen ergeben, vollständig zu Ammoniak reduziert. Versuche mit faulenden Gelatinelösungen ergaben, dafs durch Aluminiumquecksilberpaare die Zers. der Albuminoïde beschleunigt wird, u. dafs dabei stickstoffhaltige Verbb. — wahrscheinlich Amidosäuren — entstehen, die auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak abspalten. Eine direkte Abspaltung von NH_3 vor dem Zusatz der Kalilauge findet nicht statt. Die Zinkkupferpaare be-

fördern weder die Zers. der Albuminoïde, noch bewirken sie direkte Abspaltung von NH_3. (JCh. **57**. 811—15. Manchester. Owens College.) BODLÄNDER.

Georg Kassner, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden.* Wird Bariumsuperoxyd mit Ferricyankalium und etwas W. versetzt, so tritt schon in der Kälte lebhafte Sauerstoffentwickelung auf, u. es entsteht unter nahezu Entfärbung der goldgelben Lsg. ein Bariumkaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure nach folgender Gleichung:

$$BaO_2 + K_6Fe_2(CN)_{12} = O_2 + K_6BaFe_2(CN)_{12}.$$

Diese Rk. läfst sich zur maſsanalytischen Bestimmung des Bariumsuperoxydes u. seiner Analoga verwenden, und ist die Ausführung der Methode folgende: Eine abgewogene Menge des Superoxydes (z. B. BaO_2, 0,2 g) wird mit W. verrieben, in ein Becherglas gespült, die ca. fünffache Menge an Krystallen chemisch reinen Ferricyankaliums hinzugefügt u. bis zur Beendigung der Reduktion (Aufhören der Entw. von Gasbläschen) gelinde erwärmt. Nun wird die etwas trübe (durch $BaCO_3$, vom Gehalt an BaO stammend) Fl. stark verd., mit verd. Schwefelsäure im Überschuſs versetzt und mit Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalte bis zur schwach röt lichen Färbung titriert. Da auf 5 Mol. BaO_2 immer 5 Mol. Ferricyansalz in die entsprechende Menge Ferrocyansalz verwandelt werden, so ist die Menge des letzteren ein Ausdruck für den Gehalt an Bariumsuperoxyd, u. kann daher die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$-Lsg. direkt auf BaO_2 berechnet werden. — Probeanalyse; Abgewogen: 0,2 g BaO_2; verbraucht 17,2 ccm $KMnO_4$-Lsg.; 1 ccm $KMnO_4$-Lsg. = 0,00576 g Eisen.

$$\underset{560}{10\,Fe} : \underset{845}{5\,BaO_2} = 0{,}09907 : x$$

$$x = 0{,}1495\text{ g } BaO_2 = 74{,}7\%\text{ statt } 75{,}13\%,$$

wie nach der älteren Methode (direkte Titrierung mit $KMnO_4$ in der schwach salz-Lsg.) sich ergiebt. Die Methode ist demnach zuverlässig u. wird da vorteilhaft Verwendung finden, wo im rohen Superoxyde oxydierbare Körper beigemischt sind, welche bei Anwendung der direkten Methode zu hohe Zahlen verursachen würden. In solchen Fällen wird man nach der Zers. mit Ferricyankaliumlsg. die Mischung in einem Maſskölbchen auf ein bestimmtes Volum auffüllen, Absetzen lassen u. einen aliquoten Teil titrieren. — Die Rk. läfst sich zur Darst. von Sauerstoff im kleinen anwenden, u. erhielt Vf. aus 6,58 g rotem Blutlaugensalz u. 2,3 g BaO_2 (ca. 75%ig) gegen 240 ccm Sauerstoff bei 15° C. (Ar. **228**. 432—35. 1/9. [14/5.] Breslau. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. Kretzschmar, *Bestimmung der Thonerde im Betriebe.* Die maſsanalytische Bestimmung der Thonerde durch Fällung derselben aus essigsaurer Lsg. mittels gemessener Menge Natriumphosphat u. Zurücktitrieren des Überschusses an Phosphorsäure durch Uranlösung leidet an manchen Ungenauigkeiten u. Unbequemlichkeiten. Die ersteren werden vermieden, wenn man Ammonsalze, in denen der Thonerdend. etwas l. ist, fernhält, wenn man ferner den Titer der Uranlösung nicht nach Natriumphosphat oder Calciumphosphat stellt, sondern nach den Zahlen, die man bei Titrierung bekannter Mengen Thonerde — aus reinem Kalialaun — erhalten hat, und wenn man das Natriumphosphat sofort im Überschusse in der Kälte zusetzt. Um das häufige Wiederholen der Titrierung zu vermeiden, bestimmt man vor Ausführung der Uranmethode zweckmäſsig den angenäherten Gehalt an Thonerde in der gegen Methylorange neutralen Lsg. nach Zusatz von Phenolphtaleïn durch Titrieren mit Kalilösung bis zum Eintritt der violetten Färbung. Ist Eisen zugegen, so muſs dasselbe vor Ausführung der Thonerdebestimmung in Oxyd verwandelt werden; in einer besonderen Menge der Probe bestimmt man das Eisen nach Reduktion durch

Zink maßanalytisch mit Permanganat u. zieht die dem Eisenoxyd äquivalente Menge Thonerde von der durch Urantitrierung gefundenen Thonerde ab. (ChZ. **14**. 1223.) BODLÄNDER.

G. Vortmann, *Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Mangans.* Vf. oxydiert das Manganoxydulsalz bei Ggw. der 2—3 fachen Menge eines Sesquioxydsalzes (Fe oder Al) mit $^1/_{10}$ Jodlösung und reiner, d. h. nitritfreier Natronlauge durch 5—10 minutenlanges Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird auf ein bestimmtes Volum verdünnt, durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert u. von dem Filtrat bestimmte Teile nach dem Ansäuern mit $^1/_{10}$ Thiosulfat zurücktitriert. Die Bildungsanalysen sind befriedigend. Ammonsalze dürfen nicht zugegen sein. (B. **23**. 2801—3. 15/9. [15/8.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Heinrich O. Hoffmann, *Prüfung der Zinnerze auf trockenem Wege.* Der Vf. bringt eine ausführliche Beschreibung der Methoden und ihrer Fehlerquellen. (Am. Inst. of Mining Engineers. Juni 1889; Technol. Quarterly. **3**. Nr. 2; ChN. **62**. 57—59. 78—79. 92—94 u. 103—4.) BODLÄNDER.

Ed. Polenske, *Über die Farbenreaktionen des Pfefferminzöles.* Das Pfefferminzöl des Handels deutscher, englischer u. amerikanischer Herkunft zeigt mit konz. Säuren rote, violette, grüne u. blaue Farbenreaktionen. Vf. untersuchte eine Anzahl von Ölen dieser drei Sorten nach dieser Richtung hin u. fand, daß alle, mit derselben Säure (Essigsäure, Schwefelsäure u. Salzsäure) behandelt, eine ähnliche Färbung ergaben, deren Töne aber bei den verschiedenen Ölen nicht immer gleich stark auftraten. — Die die tiefblaue Färbung hervorrufende Substanz wurde in der größten Menge erzeugt, wenn 20 ccm des Öles mit 4 Tropfen konz. H_2SO_4 auf ca. 40° erwärmt u. wieder erkalten gelassen, dann in der vierfachen Menge Ä. gel. u. mit je 2 ccm HCl ausgeschüttelt wurde. Die Ursache der Farbenreaktionen ist durch das Vorhandensein eines flüchtigen, N-freien Körpers, welcher als ein steter Begleiter des frischen Öles aller drei Handelssorten angesehen werden muß, zu erklären. Die Farben zeigen ein charakteristisches, spektroskopisches Verhalten. Isoliert oder in äth. Lsg. wird der Körper durch das Licht leicht zers., während er im Öle selbst diesem Agens gegenüber sehr widerstandsfähig ist. (AGes. **6**. 522—24.) PROSKAUER.

Ferreira da Silva, *Über eine charakteristische Reaktion des Cocaïns.* Behandelt man eine kleine Menge Cocaïn oder seiner Salze im trockenen Zustande mit einigen Tropfen rauchender HNO_3 vom D. 1,4, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt 1—2 Tropfen einer konz. alkoh. Kalilösung hinzu u. rührt um, so tritt ein deutlicher charakteristischer Geruch auf, der an Pfefferminze erinnert. Dadurch läßt sich Cocaïn leicht von den Alkaloiden der nämlichen Gruppe, die durch Bzn. aus wssr. ammoniakalischen Lsgg. ausgezogen werden, unterscheiden. Atropin, Hyoscyamin, Strychnin, Codeïn, Eserin geben dabei Färbungen (Vitalische Rk.), Eserin zugleich einen unangenehmen Geruch, der an Phenylcarbylamin erinnert, Delphinin, Brucin und Veratrin bewirken nur schwachen Geruch, der mit dem des Cocaïns nicht verwechselt werden kann, noch weniger ist dies mit den bei Sabadillin und Nicotin hervorgerufenen Gerüchen möglich. Pilocarpin, Chinin, Chinidin und Cinchonin geben keine empfindlichen Rkk. Vf. konnte noch $^1/_2$ mg des Chlorhydrats von Cocaïn mittels der Rk. deutlich erkennen. (Cr. **111**. 348—49.) BODLÄNDER.

C. Viollette, *Untersuchungen über Butter und Margarin.* Es ist wichtig, die bei der Untersuchung von Butter erhaltenen Zahlen einer Kontrolle dadurch zu unterwerfen, daß die gefundenen Mengen der flüchtigen l. und unl. Säuren und der unl. nichtflüchtigen Fettsäuren auf die Glyceride umgerechnet werden, deren Summe, wenn fehlerlos operiert wurde, nahe an 100% sein muß. Vf. zers. die aus 50 g Butterfett erhaltenen Seifen mit Schwefelsäure u. destilliert im Dampfstrome. Es werden mindestens 10 l Destillat gesammelt; dasselbe wird filtriert u. die Säuremenge durch

Titration bestimmt. Für die Umrechnung auf Glyceride wird angenommen, daſs die flüchtigen l. Säuren aus Buttersäure u. Capronsäure bestehen, deren Verhältnis zu einander nach den Untersuchungen von DUCLAUX 1,645 : 1 ist. Die unl. flüchtigen u. nichtflüchtigen Säuren werden getrennt ihrem Gewichte nach bestimmt und ihr Äquivalentgewicht wird durch Titrierung ermittelt. Unter Berücksichtigung der so erhaltenen Zahlen ist es möglich, eine Beimengung von 10% Margarin zu guter Butter noch mit Sicherheit zu erkennen. (Cr. **111**. 345—47.) BODLÄNDER.

C. Viollette, *Untersuchungen über die optische Analyse der Butter*. Die Brechungsindices von Butter u. Margarine sind verschieden; sie schwanken für Butter von —33° bis —27°, für Margarine von —15° bis —8° im Oleorefraktometer. Die Angaben des Instrumentes für Mischungen entsprechen den aus den Komponenten berechneten. Daſs eine Butter mit Margarine versetzt sei, kann man mit Sicherheit nur dann angeben, wenn im Oleorefraktometer Ablenkungen gefunden werden, die unterhalb des Minimums für Butter liegen, und man kann dann auch nur den Minimalgehalt an Margarine berechnen. (Cr. **111**. 348.) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Über einige Punkte der Milchanalyse*. Vf. hatte früher (**88**. 690) eine Formel zur Berechnung des Fettgehaltes aus der Summe der festen Bestandteile u. der D. angegeben (ein Druckfehler gab: $T = 1{,}17\,F - 0{,}263\,\frac{G}{D}$ an, anstatt: $T = 1{,}17\,F + 0{,}263\,\frac{G}{D}$). Diese Formel gab praktisch dieselben Resultate, als die früher von HEHNER u. dem Vf. (Anl. **13**. 26) veröffentlichte, welche die Grundlage für die „Milchskala" (Anl. **13**. 65) lieferte. Die Genauigkeit der Formel ist mittlerweile durch zahlreiche Analysen in verschiedenen Ländern bestätigt worden. Vf. hat neuerdings in die Formel die Berechnung des Milchzuckers u. der Eiweiſsstoffe eingeschlossen, wenn D., Fett, Trockensubstanz und Asche bekannt sind. Die Formel lautet:

$$P = 2{,}8\,T + 2{,}5\,A - 3{,}33\,F - 0{,}7\,\frac{G}{D}.$$

(P = Eiweiſsstoffe; T = Trockensubstanz; A = Asche; F = Fett; D = D.; W. von 15,5° = 1 gesetzt; und G = 1000 D — 1000.) Die Differenz zwischen Trockensubstanz u. der Summe von Fett, Eiweiſsstoffen u. Asche ergiebt dann den Milchzucker, was Vf. allerdings selbst für nicht ganz korrekt hält. Ein anderer Fehler ist darin begründet, daſs die Milchasche nicht gleichbedeutend ist mit Milchsalzen. Die Fehler zwischen berechnetem u. gefundenem Proteïn u. Milchzucker variieren zwischen + 0,4 u. —0,4%. Aus der obigen Formel berechnet sich leicht der Einfluſs von 1 g eines jeden Bestandteiles in 100 ccm auf die D. u. daraus die D. in Lsg.

Einfluſs von 1 g in 100 ccm		berechnete D.	gefundene D.
Fett	0,76	0,929	0,93
Zucker	4,00	1,667	1,65
Proteïn	2,57	1,346	1,34
Asche	7,57	4,12	3,0

Die DD. in der 3. Kolumne wurden von FLEISCHMANN, bezw. HEHNER, bezw. DUPRÉ ermittelt. Bis auf die Asche zeigt sich demnach eine groſse Übereinstimmung in den Zahlen. Die Abweichung betr. der Asche erklärt sich einmal daraus, daſs eine kleine Verschiedenheit in dem Faktor derselben eine groſse Verschiedenheit in der daraus berechneten D. ergiebt, und daſs fernerhin die Asche nach SÖLDNER's Verss. nicht die wirklichen Milchsalze darstellt, da die Citrate und anderen organ. Bestandteile derselben in Carbonate zers. werden, die durch P_2O_5 (durch Verbrennung des P aus dem Caseïn entstanden) wiederum zers. werden. Vf. weist darauf hin,

dafs die von ihm angegebene Formel ein untrüglicher Beweis für die Methoden der Milchanalyse abgiebt, da die Resultate der ersteren sich mit denen der letzteren decken. (Anl. **16**. 170—72. Kairo. Khediv. Labor.) HEFELMANN.

P. Vieth, *Über die Menge der Fettsäure im Butterfette.* Vf. giebt als Fortsetzung zu früheren Mitteilungen (**89**. II. 517) eine Übersicht über Butteranalysen aus dem Jahre 1889. Kieler Butter, welche $1^1/_2$ Jahr in verschlossenen Flaschen, vor Licht geschützt, aufbewahrt worden war, zeigte die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen 31,8—32,2, während dieselbe vor $1^1/_2$ Jahren die Zahlen 31,6—32,1 ergeben hatte. Eine merkliche Veränderung hatte dieselbe demnach nicht erlitten. Londoner Butter ergab nur in zwei von 29 Fällen Zahlen unter 26, nämlich 25,9 u. 25,8; alle anderen Zahlen fielen zwischen 26 u. 30; im allgemeinen traten die höheren Zahlen in der zweiten Hälfte des Jahres auf. Französische Butter lieferte mit einer einzigen Ausnahme (26,9) Zahlen über 27. Drei dänische Buttersorten lieferten die Zahlen 29,8, 28,8 u. 29,0. Bei einigen Proben Kieler Butter ging die REICHERT-MEISSL'sche Zahl bis auf 21,1, 21,7, 22,2, 22,6 herab, u. zwar vom August bis Novbr., was Vf. auf natürliche, bisher unerklärliche Umstände zurückführen will. Vf. führt sodann eine Reihe von abnormen REICHERT'schen Zahlen von Butter auf, welche durch Zentrifugen aus Rahm in dem Aylesbury-Dairy-Company-Betriebe abgeschieden worden war. Die Tabelle zeigt, dafs bis Ende August Zahlen über 25 erhalten wurden, dafs dieselben im September u. einem Teile des Oktobers unter 25 fielen, dafs darauf wieder eine Erhebung über, resp. bis 25 eintrat um Mitte Dezember; darauf fielen dieselben bis Mitte April wieder unter 25, um von da ab sich über 25, resp. auf 25 zu halten. Ein ähnliches Bild lieferte die Übersicht im Jahre 1888. Die Kuhherde setzte sich im Juni 1889 aus Shorthorn-, Jersey- u. Kerrykühen zusammen. Die Jerseykühe wurden in der zweiten Hälfte des August eliminiert, u. seit dieser Zeit wurden ca. 50 Kühe täglich gemolken, ca. $^3/_4$ Shorthorns u. $^1/_4$ Kerrys. Die Kühe waren sämtlich in gut gebauten, hellen, gelüfteten Ställen, kalbten nicht zu einer bestimmten Jahreszeit, u. es wurde Sorge getragen, dafs stets Kühe verschiedener Laktationsperiode vorhanden waren. Als Futter diente nur einheimisches, u. zeigte dasselbe nichts Ungewöhnliches; kurz, alle günstigen Bedingungen waren erfüllt. (Anl. **16**. 172—76.) HEFELM.

J. Messinger u. **G. Vortmann**, *Mafsanalytische Bestimmung der Phenole.* Das **89**. II. 749 beschriebene Verhalten der Phenole gegen Jod in alk. Lsg. haben Vf. zur mafsanalytischen Bestimmung der Phenole verwendet.

Man löst 2—3 g des Phenols in überschüssigem, d. h. in mindestens 3 Mol. NaOH u. W., verd. auf 250 oder 500 ccm, bringt 5 oder 10 ccm in ein Kölbchen, erwärmt auf ca. 60° und versetzt mit überschüssigem $^1/_{10}$ Jod bis zur Gelbfärbung. Nach dem Erkalten wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, auf 250 oder 500 ccm verd., filtriert und anteilsweise (100 ccm) mit $^1/_{10}$ Thiosulfat titriert. 1 Mol. Phenol verbraucht 6 Atome Jod. Beleganalysen sind für Phenol, β-Naphtol, Thymol und Salicylsäure mitgeteilt u. sind ziemlich befriedigend. (B. **23**. 2753—56. 15/9. [14/8.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Finkener, *Verfahren zur Vergleichung der Erstarrungspunkte verschiedener Talgsorten.* Bei zolltechnischen Unterss. mufs man darauf verzichten, den wirklichen E. zu ermitteln (vgl. **89**. I. 854), u. sich auf eine sichere Vergleichung der EE. verschiedener Talgsorten beschränken. Hierbei kommen hauptsächlich die das zu beobachtende Temperaturmaximum beeinflussenden Momente in Frage, 1. die Menge des beim Vers. angewendeten Talges u. 2. die Schnelligkeit, mit der die Abkühlung vor sich geht. Vf. bedient sich folgenden Apparates. In einem viereckigen Kasten aus Buchenholz (9 mm Wandstärke, 70 mm lichte Weite, 144 mm lichte Höhe) befindet sich in der Mitte des Bodens ein 22 mm hoher Kork mit einer Vertiefung in Form einer Kugelschale, in welcher der Kolben steht. Wenn das in den Kolbenhals

eingeschliffene Thermometer in den Schliff eingesetzt wird, fällt der Mittelpunkt der Kugel mit dem der Kugel des Kolbens in einen Punkt. In dem Schliff des Thermometers ist parallel der Axe eine Rinne angebracht, so dafs die Luft in dem Kölbchen über dem Talge immer unter Atmosphärendruck steht, wenn man die Schlifflächen rein erhält. Der Kasten hat einen aus zwei Klappen bestehenden Deckel. Werden dieselben heruntergelassen u. in dieser Lage durch zwei Haken befestigt, so halten sie das Thermometer, welches eine Durchbohrung des Deckels gerade ausfüllt, u. mit ihm den Kolben in der richtigen Lage fest. Der Hals des Rundkolbens ist zunächst etwas weit, 25 mm, damit die Kugel beim Erkalten des Talges sicher voll bleibt, wenn man den flüssigen Talg bis zu einer Marke am Halse, etwa 10 mm über der Kugel, eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 mm Durchmesser, der dünnere Teil des Thermometers 5 mm u. der Schliff 12 mm. Die Teilung in $^1/_5{}^0$ geht bis 75°, die Thermometerröhre hat aber ein gröfseres Reservoir, so dafs bis auf 120° erhitzt werden kann. — Die Benutzung des Apparates geschieht wie folgt: Man bringt von einer Durchschnittsprobe des Talges 150 g in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem sd. Wasserbade bis zum Schmelzen, läfst sie, nachdem dieses erfolgt ist, noch $^1/_2$ Stde. darauf stehen u. füllt alsdann aus der aufsen abgetrockneten Schale Talg in das Erstarrungskölbchen bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man, nachdem der Schliff abgeputzt u. das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu u. fängt an, den Stand des Thermometers alle zwei Minuten abzulesen u. aufzuschreiben, wenn das Thermometer auf 50° gesunken ist. Bei hartem Talge fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt einige Zeit stehen, steigt wieder u. erreicht einen höchsten Punkt, den E. Bei weichem Talge fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen u. sinkt dann, ohne den vorherigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste, sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand, giebt E. an. — Längeres Erhitzen auf dem Wasserbade ist unschädlich. Eine genaue Regelung der Zimmertemperatur, falls dieselbe nicht abnorm ist, ist nicht erforderlich. Das Abkühlen des mit 100° in den Kasten gebrachten Talges auf 50° dauert ca. $^3/_4$ Stdn. Nach Beendigung des Vers. bringt man den Talg in dem Kölbchen durch Einstellen in sd. W. zum Schmelzen, nimmt erst dann das Thermometer heraus u. spült das erkaltete Kölbchen mehrmals mit Ä. aus. — Vergleiche mit den nach der Zollinstruktion ermittelten Durchschnittszahlen lehrten, dafs die beschriebene, genauere Methode etwa um 1° höhere EE. ergiebt. (MTB. 1890. 153—58.) HEFELMANN.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Prüfung von Ölen, Fetten und verwandten Substanzen* (Forts. von **90**. II. 479). Aus einem Gemisch mehrerer Öle werden einzelne durch Chlorschwefel angegriffen, die unveränderten werden durch CS_2 extrahiert und ihre Natur wird durch Bestimmung der Jodadditionszahl und Vergleichung mit der Jodadditionszahl des ursprünglichen Ölgemisches ermittelt. Zur Bereitung von HÜBL's Reagens u. zur Reinigung des Schwefelchlorides werden Vorschriften gegeben. (ChN. **62**. 125.) BODLÄNDER.

Patente.

O. Ch. Hagemann, London. *Entfernung wässeriger Feuchtigkeit aus Fleisch, Gemüse, Früchten, Mehl, explodierbaren oder leicht entzündlichen Stoffen.* Zum schnellen Trocknen von Gemüse, Früchten, Fleisch, leicht entzündlichen oder explodierbaren Stoffen werden diese Stoffe im geschlossenen Raume dem Strome eines beständig zirkulierenden indifferenten Gases (Kohlensäure, Stickstoff) ausgesetzt, welches auf seinem weiteren Kreislaufe Glycerin passiert, an das es die von dem Trocken-

gute mitgenommene Feuchtigkeit abgiebt, um dann wieder trocken in den Trockenbehälter zurückzukehren. (Pbl. **11**. 506. DRP. 51 922. 24/3. 89.)

F. W. Dupré, Staßfurt. *Darstellung von Kaliumcarbonat.* Statt reinen Kaliumsulfates wird das Doppelsalz Kaliumnatriumsulfat bei dem durch Patent Nr. 47 037 geschützten Verfahren zur Darst. von Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat u. Natriumcarbonat verwendet. Die Darst. dieses Doppelsalzes erfolgt vorteilhaft aus unreinem Chlorkalium (Sylvinit) u. Glaubersalz in wässeriger Lösung u. mittels Druckes von $1^1/_2$—2 Atmosphären. Auf diese Weise wird das bei dem Verfahren des Hauptpatentes als Nebenprodukt fallende Glaubersalz wieder in das Allgemeinverfahren eingeführt.

Auch aus Schönit (Kaliummagnesiumsulfat) u. Chlorkalium läßt sich das Doppelsalz Kaliumnatriumsulfat erhalten, desgleichen aus Kainit u. Chlorkalium. Auch die Darst. von reinem Kaliumsulfat mittels Umsetzung von Chlorkalium u. Ammoniumsulfat bietet besondere Vorteile bei Benutzung des Patentes Nr. 47 037. Die bei dieser Umsetzung erhaltene Lösung von Chlorammonium kann nach bekanntem Verfahren (Einleiten von Ammoniak u. Kohlensäure in eine Glaubersalzlösung) zur Überführung des Glaubersalzes in Natriumcarbonat Verwendung finden u. so das zu dem Verfahren nach Patent Nr. 47 037 notwendige Natriumcarbonat liefern, während das hierbei wieder regenerierte Ammoniumsulfat zur Überführung neuer Mengen Chlorkaliums in Kaliumsulfat wieder benutzt wird. Auf diese Weise ausgeführt, würde zur Gewinnung von Kaliumcarbonat nach Patent Nr. 47 037 Chlorkalium (u. Kohlensäure) als Rohstoff dienen u. Ammoniumsulfat u. Glaubersalz als eiserne Bestände der Fabrikation geführt werden. (Pbl. **11**. 587. DRP. 52 163. 19/7. 89. — Zus.-Pat. zu 47 037. 18/5. 88. — **89**. I. 832.)

J. A. Stephan u. **R. Southerton**, Birmingham. *Verarbeitung von Eisenerz im Hochofen oder Eisen im Flammofen unter Anwendung eines thonerdereichen Zuschlages.* Dieses Verfahren besteht in der Anwendung eines eigens hergestellten u. infolge dessen leicht reduzierbaren, thonerdereichen Zuschlages, welcher dem Eisenerz im Hochofen oder dem Eisen im Flammofen zugesetzt wird.

10 Tle. Schmirgel werden grob gekörnt, innig mit 8—10 Gewichtsteilen Alaun, vorzugsweise Ammoniakalaun, vermengt u. bis zur Rotglut erhitzt, um das Krystallwasser bis zu den letzten Spuren auszutreiben. 4% dieses Gemenges werden dann 100 Tln. Eisenerz, vorzugsweise Hämatiteisenerz, zugesetzt und mit demselben in üblicher Weise mit Kohle, Holzkohle oder Koks und dem gewöhnlichen Flußmittel, Kalkstein im Hochofen verhüttet. (Pbl. **11**. 525. DRP. 52 221. 21/5. 89.)

C. W. B. Natusch, Niederlößnitz bei Dresden. *Gewinnung von Nickel und Kobalt.* Geschwefelte und arsenikhaltige Nickel- u. Kobalterze werden bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels, bezw. Arsens geröstet, oxydische Erze dagegen zur Vertreibung des hygroskopischen Wassers einfach geglüht. Nach dem Glühen wird das Röstgut gemahlen, mit Eisenchlorür gemischt u. gleichzeitig mit Eisenchlorürlösung angefeuchtet. Nach dem Trocknen wird die Masse bis zur vollständigen Zers. des Eisenchlorürs geglüht, um die zu gewinnenden Metalle (sowie etwa vorhandenes Gold, Silber, Kupfer, Zink) in Chlorüre überzuführen, welche dann in W. gelöst werden können. Das Eisenchlorür ist dagegen in Eisenoxyd übergegangen. Durch dieses Verfahren sollen Nickel und Kobalt eisenfrei zu gewinnen sein. (Pbl. **11**. 529. DRP. 52 035. 30/10. 89.)

Notizen.

A. Veith, *Einiges zur Mineralschmierölfabrikation.* (ChZ. **14**. 901—2.)

J. Herzfeld, *Über Kunstwolle.* (ChZ. **14**. 903—4.)

C. Blömeke, *Über das Vorkommen u. die Produktion von Zinn, Nickel, Platin u. Quecksilber auf der Erde.* (BHZ. **49**. 237—40.)

Schluß der Redaktion: den 30. Sept. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 17. 22. Oktober.

Apparate.

Stative mit Ringen *und Haltern von Aluminiumbronze für chemische Laboratorien.* Auf Veranlassung der Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen stellt die Firma EHRHARDT u. METZGER in Darmstadt Laboratoriumsgeräte aus reiner 10%iger Al-Bronze dar. Die Unveränderlichkeit der 10%igen Al-Bronze in Verb. mit ihrer Dehnbarkeit und Härte, sowie deren ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkal. Fll., saure Gase, Cl und dergl. ermöglichen ihre vielseitige Verwendung für die meisten Metallgeräte der Laboratorien. (ChZ. **14**. 1205.) HEFELMANN.

Herm. Rey, *Über die Anwendung des Lunge'schen Gasvolumeters zur Tensionsbestimmung.* Die bis jetzt gebräuchlichen Verfahren für Tensionsbestimmungen beruhen fast alle darauf, daſs die Probe in ein Barometerrohr gebracht wird, in dem der Druck ihrer Dämpfe bei gegebener Temperatur mehr oder weniger direkt abgelesen wird; oder man miſst die Höhe einer Hg-Säule, welcher die betr. Dämpfe das Gleichgewicht halten. Der Grundgedanke der vom Vf. gegebenen neuen Methode ist, die Druckmessung, resp. Längenmessung der Hg-Säule, durch Volummessung zu ersetzen. Zur Ausführung bediente sich Vf. des LUNGE'schen Gasvolumeters (**90**. I. 745). Ist ein bekanntes Vol., V_1, eines Gases bei bekanntem äuſseren Druck, P_1, gesättigt mit den Dämpfen der auf ihre Tension zu unters. Fl. und wird der äuſsere Druck unter Beibehaltung derselben Temperatur geändert, so kann man aus der Volumänderung die Tension berechnen:

$$(P_1-x)V_1 = (P_2-x)V_2; \quad x = \frac{V_1P_1 - V_2P_2}{V_1 - V_2}.$$

In dem Meſsrohr des Volumeters befindet sich, z. B. bei N-Bestimmungen, eine beliebige Menge mit den Dämpfen der zu unters. Lauge gesättigten Luft, im Reduktionsrohr dagegen absolut trockne Luft, deren Volum bei 0° u. 760 mm genau 100 ccm betragen würde.

Man stellt beide Hg-Niveaus auf gleiche Höhe, liest deren Stand ab; darauf verschiebt man das Druckrohr beliebig und liest den Stand des Hg in den beiden anderen Röhren nach erneuter Gleichstellung wiederum ab, womit alle Daten zur Berechnung der Tension gegeben sind. V_1 und V_2 sind im Meſsrohr, P_1 u. P_2 im Reduktionsrohr abgelesen. Nehmen die eingeschlossenen 100 ccm Luft von 0° und 760 mm bei t° das Volum a ein, so ist der zugehörige Druck:

$$p = \frac{100 \cdot 760\ (1 + \alpha t)}{a}.$$

Sind die Ablesungen im Reduktionsrohr R_1 und R_2, diejenigen im Meſsrohr M_1 und M_2, so ist:

$$x = \frac{M_1R_2 - M_2R_1}{R_1R_2(M_1 - M_2)} \cdot 760 \cdot 100(1 + \alpha t).$$

Bei ein und derselben Temperatur kann man sehr rasch mehrere Bestimmungen ausführen, indem man einfach das Druckrohr beliebig verschiebt und die Voll. im

Reduktions- und Meſsrohr nach Einstellung auf gleiche Höhe abliest. Ist die Tension für irgend eine Temperatur bestimmt, so braucht man für die Bestimmung bei anderen Temperaturen nur eine einmalige Ablesung. Ist a die Tension bei $t_1°$, sind R_1 und M_1 die entsprechenden Ablesungen, R_2 und M_2 diejenigen bei $t_2°$, so ist x bei $t_2°$:

$$x = \frac{760.100(1+\alpha t_2)}{R_2} - \frac{\left\{\frac{760.100(1+\alpha t_1)}{R_1} - a\right\} M_1(1+\alpha t_2)}{M_2(1+\alpha t_1)}.$$

Vf. weist darauf hin, daſs für praktische Bestimmungen das Meſsrohr des Volumeters, bei dem für gewöhnlich 1 ccm höchstens 1 cm lang ist, bedeutend zu verengern ist.

Zur Ausführung der Bestimmung dient ein Volumeter, bei welchem sich Reduktionsrohr R u. Meſsrohr M in einem Wassermantel befinden. Letzterer besteht aus einem Glascylinder mit angekittetem Messingboden, welcher zwei Stutzen trägt, durch welche sich R und M leicht verschieben lassen. Zur Dichtung dienen zwei Schlauchstücke. Der Wassermantel ist mittels zweier Ringe am Stativ befestigt. Zur genauen Einstellung der beiden Niveaus in gleiche Höhe benutzt Verf. ein Ableselineal, das mit einer Libelle verbunden ist. — Da das Meſsrohr nicht eng genug war, so erhielt Verf. bei Bestimmung der Tension des Wasserdampfes statt der berechneten 15,33 mm folgende Werte: 15,4 mm, 14,5 mm und 16,5 mm, im Mittel 15,47 mm. Ähnliche Abweichungen, bis 2 mm bei anderen Temperaturen als 18°, erhielt Vf. für Kali- u. Natronlauge von den nach WÜLLNER berechneten Werten. WÜLLNER's Formel für Kalilauge lautet:

$$V = 0{,}003\,32\ T - 0{,}000\,004\,32\ T^2,$$

wobei T die Tension des Wasserdampfes bei der betr. Temperatur, V die Erniedrigung bedeutet, hervorgebracht durch 1 Tl. $K_2O.5H_2O$ in 100 Tln. W.

Für Natronlauge giebt WÜLLNER die Formel: $V = 0{,}004\,089\ T$, welche die Erniedrigung der Tension des Wasserdampfes T angiebt, wenn 1 Tl. $Na_2O.4H_2O$ in 100 Tln. W. gel. ist.

KOH-Lsg. zur N-Bestimmung, D^{15}. 1,359, enthält nach dem Vf. 146,8 Tle. Pentahydrat, NaOH-Lsg. zu gleichem Zwecke, 119,95 Tle. Tetrahydrat. Nach diesen Bestimmungen gelangte Verf. unter Zugrundelegung der WÜLLNER'schen Formeln zu nachstehenden Zahlen:

Temperatur	Tension von NaOH D^{15}. = 1,359.	Tension von KOH D^{15}. = 1,359.	Tension von W.
10	4,66	4,74	9,14
11	4,98	5,07	9,77
12	5,31	5,42	10,43
13	5,68	5,79	11,14
14	6,05	6,18	11,88
15	6,46	6,60	12,67
16	6,88	7,04	13,51
17	7,33	7,51	14,39
18	7,82	8,02	15,33
19	8,32	8,54	16,32
20	8,85	9,09	17,36

(ZAng. 1890. 510—13. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. eidgen. Polyt.) HEFELMANN.

K. Ulsch, *Über Erhaltung konstanter, über dem Siedepunkt des Wassers liegender Temperaturen.* Vf. benutzt für diese Zwecke geschlossene Wasserbäder, in der Form der von V. Meyer empfohlenen und bewirkt die Steigerung der Temperatur über den gewöhnlichen K. des W. durch entsprechende Druckerhöhung. Das geschlossene Wasserbad, der Dampftopf, ist mit einem Hg-Manometer verbunden, welches den Gaszufluſs zu der Heizflamme in ganz gleicher Weise regelt, wie die bekannten Thermoregulatoren. Das Hg-Manometer besitzt folgende Einrichtung: In den inwendig rauh geschliffenen Hals eines 15 cm hohen Cylinderglases wird ein Kork fest eingepaſst und doppelt durchbohrt. Durch die eine Bohrung geht das Steigrohr bis fast auf den Boden des Cylinders; dasselbe ist unten durch Ausziehen sehr stark verengt, oben hingegen erweitert es sich zu einer Kugel von 4 cm Durchmesser; das obere Ende enthält ferner die bekannte Vorrichtung der Gasregulierung. Durch die zweite Bohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches dicht unter dem Kork endet u. zur Verb. des Apparates mit dem Wasserkessel dient. In den Cylinder giebt man $1^1/_2$ cm hoch Hg; der übrige Raum wird vollständig mit W. gefüllt. Der Apparat wird durch einen guten Kautschukschlauch mit dem Dampfraum des Wassergefäſses verbunden; das letztere besitzt zweckmäſsig einen Hahn, durch welchen man, wenn das W. zum K. gekommen ist, kurze Zeit lang Dämpfe austreten läſst, um die Luft zu verdrängen. Schlieſst man den Hahn, so tritt das Manometer in Wirksamkeit u. erhält die Temperatur in allen Teilen des Wassergefäſses zuverlässig konstant. Die angegebene Form des Steigrohres verhindert vollständig das Oszillieren der Hg-Säule. — Für Herstellung einer Temperatur von 105° genügen bei 760 mm Druck 14,6 cm, für 110° 31,5 cm Höhe der Hg-Säule im Steigrohr (der Gegendruck der Wassersäule im Cylinderglas ist dabei unberücksichtigt). Dem Steigrohr kann eine variable Höhe gegeben werden. Der Apparat wird wenig beeinfluſst durch die Schwankungen des Barometerstandes, weil zwischen 100 u. 110° die durchschnittliche Steighöhe für 1° 3,15 cm beträgt. Mit steigender Temperatur wächst diese Empfindlichkeit, u. der Einfluſs der Barometerschwankungen wird immer verschwindender. (ZBr. **13**. 373—74. Weihenstephan. Chem. Lab.) Hefelmann.

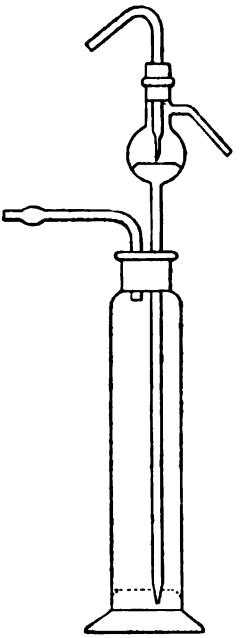


Fig. 34.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Planck, *Über den osmotischen Druck.* Wenn man den Vorgang der Trennung von reinem Lösungsmittel und Lsg. mittels halbdurchlässiger Wand nach den vom Vf. früher (W. **32**. 489 [1887]) aufgestellten allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen untersucht, so lassen sich aus ihnen für verd. Lsgg. die wohlbekannten Gesetze des osmotischen Druckes (Gesetz von Boyle, Gay-Lussac u. Avogadro) ableiten; es besitzen diese daher dieselbe Sicherheit wie die allgemeinen thermodynamischen Prinzipien, und sind gänzlich unabhängig, wie auch schon van't Hoff betonte, von den besonderen Vorstellungen, welche man sich über die Natur des osmotischen Druckes bildet. (ZP. **6**. 187—89. 26/8. [Juli] Berlin.) Nernst.

K. Fuchs, *Über Verflüssigung bei der kritischen Temperatur.* Es wird der Versuch gemacht, die Erscheinung, dafs bei der Verflüssigung eines Gases in der Nähe der kritischen Temp. die kondensierte Fl. sofort einen bestimmten Bruchteil des Gesamtvolums ausmacht und nicht vom Werte Null anfangend allmählich zunimmt, aus der Bedingungsgleichung von VAN DER WAALS abzuleiten, mit dem Resultate jedoch, dafs eine quantitative Berechnung an der fehlenden Kenntnis gewisser Funktionen scheitert. (RPh. **26**. 497—501.) NERNST.

Ad. Blümcke, *Über den Zusammenhang zwischen den empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe.* Anknüpfend an die Rechnungen von VAN DER WAALS (**90**. I. 789) weist Vf. auf einen Weg hin, welcher zu einer Beziehung zwischen der theoretischen Isotherme eines Gemisches zweier Stoffe (Gleichung zwischen Druck u. Volum eines homogenen Stoffes bei konstanter Temp. und dessen empirischer Isotherme (Beziehung zwischen Druck u. Zus. zweier gleichzeitig flüssiger und gasförmiger Stoffe) führt. Ein kurzer Auszug aus dem vorwiegend mathematischen Inhalt erscheint nicht möglich. (ZP. **6**. 153—60. 26/8. [Juli] München.) NERNST.

E. Mathias, *Verdampfungswärme der verflüssigten Gase.* Die Arbeit enthält die ausführliche Mitteilung über die bereits (**89**. II. 786) referierten Versuche, die Verdampfungswärme der Kohlensäure betreffend. Es wird der Nachweis erbracht, dafs die vom Vf. ausgearbeitete Nullmethode (**88**. I. 707), welche auf der Kompensation der durch das verdampfende Gas dem W. des Kalorimetergefäfses entzogenen Wärme durch die Wärmeentwickelung beruht, welche durch Hinzufügen von konzentrierter Schwefelsäure erzeugt wird, zu sehr genauen Resultaten führt; dieselbe bietet aufserdem den Vorteil, dafs die Temp. des Kalorimeters während des Versuches konstant bleibt, ein bei der grofsen Veränderlichkeit der Verdampfungswärme mit der Temp. wichtiges Moment. Zur Untersuchung gelangten schweflige Säure, Kohlensäure und Stickstoffoxydul. Die Verdampfungswärme (in cal.) liefs sich bei dem ersten Stoff durch folgende Formel, welche sich den über ein Temperaturintervall von 0 bis 60° erstrekten Messungen gut anschlofs, ausdrücken:

$$\lambda = 91{,}87 - 0{,}384\,t - 0{,}000\,340\,t^2.$$

Für die Kohlensäure giebt Vf. die Formel:

$$\lambda^2 = 117{,}303(31-t) - 0{,}466(31-t)^2,$$

worin 31 die kritische Temp. der Kohlensäure bedeutet. Für das Stickstoffoxydul schliefslich (kritische Temp. 36,4) findet Vf.:

$$\lambda^2 = 131{,}75\ (36{,}4-t) - 0{,}928(36{,}4-t)^2.$$

Die Formeln sind im besten Einklange mit den thermodynamischen Beziehungen zwischen Verdampfungswärme, Dampfspannung und D. der Fl. und des Dampfes; insbesondere kann darüber kein Zweifel bestehen, dafs in der Nähe der kritischen Temp. die Verdampfungswärme Null wird, und infolgedessen die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes in der Nähe des kritischen Punktes negativ ist. (An. [6.] **21**. 69—144. September. Lab. Paris.) NERNST.

Gaetano Magnanini, *Elektrische Leitungsfähigkeit wässeriger Borsäurelösungen in Gegenwart mehrwertiger Alkohole.* In seinen früheren Mitteilungen (**90**. II. 90. 380. 545) hat Vf. gezeigt, dafs die Leitfähigkeit der Borsäurelsg. durch die Ggw. von Mannit und Dulcit beträchtlich vermehrt wird. In der vorliegenden Arbeit wird das entsprechende Verhalten des Glycerins u. des Erythrits untersucht. Die Vermehrung, welche die Leitfähigkeit durch die Ggw. veränderlicher Mengen von Glycerin erfährt, ist im Vergleiche mit der durch Mannit u. Dulcit ziemlich gering. Trotzdem ist der Charakter der Erscheinung derselbe, in dem Sinne, dafs die molekulare Leitungsfähigkeit der Borsäure um so gröfser wird, je gröfser die in der Einheit des Volums

enthaltene Menge des Glycerins wird. Durch Ggw. von Erythrit wird die Leitungsfähigkeit gleichfalls vermehrt, u. zwar stärker als beim Glycerin, ohne Vergleich aber immer noch geringer als beim Mannit u. Dulcit. Enthalten z. B. die Lagg. in zwei Litern ein Molekül Borsäure und ein Molekül der fraglichen Alkohole, so hat die molekulare Leitungsfähigkeit der Borsäurelösung folgende Werte:

Für Glycerin $\mu = 9{,}63$	Für Mannit $\mu = 133$
Für Erythrit $\mu = 16{,}8$	Für Dulcit $\mu = 139$.

Die Leitungsfähigkeit der Erythritlsgg. vermindert sich mit der Vermehrung des Volums und ist eine Funktion des zugesetzten Erythrits. In den Lsgg. besteht daher wenigstens eine Verb., welche durch W. zers. wird. (Gz. **20**. 448—52. 1/8.) Sachsse.

Gaetano Magnanini, *Einfluſs der Borsäure auf die elektrische Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen von Weinsäure.* Der Einfluſs, welchen die mehratomigen Alkohole auf die Leitungsfähigkeit der Borsäurelsg. ausüben, veranlaſste den Vf., auch den Einfluſs der Borsäure auf die Leitungsfähigkeit der Oxysäuren zu untersuchen, um zu sehen, ob die Leitungsfähigkeit dieser Elektrolyten dadurch vermehrt wird. Ein mit Milchsäure gemachter Vers. u. der Vers. mit Weinsäure zeigten, daſs eine solche Vermehrung in der That stattfindet. Die Leitungsfähigkeit ist eine konstante Funktion der zugesetzten Borsäuremenge, je gröſser diese ist, um so gröſser ist auch der Wert der Leitungsfähigkeit. Vf. stellt den Einfluſs einer variablen Borsäuremenge auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Weinsäurelsgg. von verschiedener Verdünnung graphisch dar, und der Gang der Kurven zeigt, daſs in der Lsg. von Weinsäure bei Ggw. von Borsäure wenigstens eine Verb. beider Substanzen bestehen muſs, welche durch W. zers. wird. (Gz. **20**. 453—58. 1/8.) Sachsse.

H. Le Chatelier, *Elektrischer Widerstand der Metalle.* Die Untersuchung über die Veränderlichkeit des Leitungswiderstandes der Metalle und Legierungen mit der Temp. hat gezeigt, daſs jener bei einzelnen mit der Temp. linear variiert, daſs bei anderen jedoch der Temperaturkoëffizient sprungweise sich ändert, während der Widerstand selber eine stetige Funktion der Temp. bleibt. Vf. ist der Meinung, daſs man aus der sprungweisen Veränderlichkeit des Temperaturkoëffizienten auf eine plötzliche molekulare Umwandelung des betreffenden Metalles oder der Legierung schlieſsen dürfe. Besonders auffallend verändert sich der Widerstand einer Legierung aus Cu, Fe, u. Ni mit der Temp., u. zwar liegt der „Umwandelungspunkt“ bei 690°. Andere Legierungen ändern ihren Temperaturkoëffizienten allmählich und stetig. — Silber vermag bei Temperaturen über 650° erhebliche Mengen Wasserstoff zu absorbieren, so daſs sein F. von 945 auf 915° sinkt u. beim Erkalten infolge Entweichens des Gases ein trübes Aussehen erhält. (Cr. **111**. 454—58. [22/9.*].) Nernst.

G. Langbein, *Gülcher's Thermosäule.* Die Säule eignet sich vorzüglich für Anwendung zur Elektrolyse. Das wesentlich neue an ihr ist, daſs die Thermoelektroden hohl sind, wodurch die elektromotorische Kraft vergröſsert und gleichzeitig ermöglicht wird, daſs die Elektroden kürzer sein können, als solche aus massiven Stäben. Die positiven Thermoelektroden bestehen aus Röhren von reinem Nickel, durch welche das für die Erwärmung nötige Leuchtgas zugeführt wird. Die positiven Elektroden bestehen aus einer Antimonlegierung. Eine Säule von 50 Thermoelementen hat dieselbe elektromotorische Kraft, wie zwei frisch gefüllte Bunsenelemente u. verbraucht dafür ständlich 210 l Gas (3—4 Pfg.). Nach bis jetzt achtmonatigem, ununterbrochenem Betriebe zeigte sich weder eine Veränderung der elektromotorischen Kraft, noch des inneren Widerstandes. Der Preis einer Säule ist 150 Mk. (ZAng. 1890. 548—49.) Bodländer.

Leonhard Buchkremer, *Über die beim Mischen von zwei Flüssigkeiten stattfindende Volumänderung und deren Einfluſs auf das Brechungsvermögen.* Um die

von PULFRICH (**90**. I. 205) aufgestellte empirische Formel, welche in einfacher Weise die Kontraktion des Brechungsvermögens mit derjenigen der D. verknüpft, zu prüfen, hat Vf. das ganze vorhandene Beobachtungsmaterial berechnet, sowie eine Anzahl neuer Gemische zweier Fll. zugleich spektrometrisch mittels des PULFRICH'schen Refraktometers u. pyknometrisch mit Hilfe des SPRENGEL'schen Pyknometers untersucht. Die Formel von PULFRICH bewährte sich an dem sehr umfangreichen Beobachtungsmaterial in durchaus befriedigender Weise. (ZP. **6**. 161—86. 26/8. [März] Physik. Lab. Bonn.) NERNST.

Wl. Kistiakowsky, *Die wässerigen Lösungen von Doppelsalzen.* Nach OSTWALD (**89**. II. 280) hat man im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissociation zwischen den eigentlichen Doppelsalzen, welche in Lsg. ein Gemisch der Einzelsalze sind und nur im festen Zustande existieren, und den scheinbaren Doppelsalzen, d. h. den Salzen komplexer Säuren, zu unterscheiden. Vf. hat nun untersucht, ob bei grofser Verdünnung nicht auch die letzteren zerfallen, was aus dem Gange des molekularen Leitungsvermögens mit zunehmender Verdünnung leicht erkennbar wäre, und in den meisten Fällen ein völlig normales, an das der gewöhnlichen Salze erinnerndes Verhalten gefunden. Ein weiterer Beweis für die Unzerlegbarkeit der Salze komplexer Säuren ergab sich daraus, dafs auch der numerische Wert für ihr molekulares Leitvermögen bei grofser Verd. von demjenigen der gewöhnlichen Salze kaum verschieden war, u. dafs aus der Überführungszahl des Silberchromoxalats für die Beweglichkeit des Silberions sich der gleiche Wert ableitete, wie aus der Überführungszahl des Silbernitrats.

Zu dem gleichen Resultate führte ferner die Bestimmung des Gefrierpunktes, welche mittels des BECKMANN'schen Apparates für eine Anzahl Lsgg. von Doppelsalzen und den Salzen komplexer Säuren ausgeführt wurde. Der Dissociationsgrad der letzteren liefs sich aus dem Leitungsvermögen und dem Gefrierpunkte nach der bekannten Formel von ARRHENIUS übereinstimmend berechnen; die eigentlichen Doppelsalze dagegen liefern, der Annahme, dafs sie gelöst in die Einzelsalze zerfallen, vollkommen entsprechend, bedeutend gröfsere Depressionen. Wegen eines Versuches des Vf.'s, die Abweichungen, welche einzelne Salze zwischen den beiden Werten für den Dissociationsgrad, wie er sich aus dem Leitungsvermögen und aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechnet, aufweisen, auf Bildung von Doppelmolekülen u. auf „spezifische Anziehungen zwischen Salz u. W." zurückzuführen, sei auf das Original verwiesen. (ZP. **6**. 97—121. 26/8. [Juni] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Anorganische Chemie.

G. Wyrouboff, *Über die Krystallform einiger unterschwefligsaurer Salze. Mit vier Holzschnitten.* Die Unterss. beziehen sich auf folgende Körper:

1. $3S_2O_3K_2.S_2O_3Ca.2^2/_3H_2O$. — 2. $S_2O_3K_2.^1/_2H_2O$. — 3. $S_2O_3(NH_4)_2$.

	S	O	S_2O_3	Ca	K	NH_4	H_2O	Summe	D.
1a. (gef.)	33,55	—	—	4,83	29,44	—	5,80	—	2,211
b. (gef.)	33,62	—	—	5,16	29,90	—	5,84	—	—
c. (ber.)	33,38	25,03	—	5,21	30,51	—	5,87	100	—
2a. (gef.)	—	—	57,05	—	39,57	—	3,25	99,87	2,230
b. (ber.)	—	—	57,14	—	39,80	—	3,06	100	—
3a. (gef.)	—	—	75,81	—	—	24,04	—	99,85	1,679
b. (ber.)	—	—	75,67	—	—	24,33	—	100	—

Alle drei Salze krystallisieren im monoklinen Systeme mit folgenden Elementen:

1. a : b : c = 1,7013 : 1 : 0,8710; ac = 81°8′;
2. a : b : c = 1,5510 : 1 : 1,2905; ac = 82°;
3. a : b : c = 1,5717 : 1 : 1,3500; ac = 85°25′.

(BMfr. **13**. 152—58. 2/6. [10/4.*] Paris.) NIES.

Felix B. Ahrens, *Rhombischer Schwefel aus Schwefelwasserstoff.* Leitet man getrockneten H_2S in Pyridin oder Pikolin (andere Pyridinbasen sind wahrscheinlich ebenso geeignet), so werden grofse Mengen davon aufgelöst. Läfst man die mit H_2S gesättigte Base einige Zeit an der Luft stehen, so setzen sich Krystalle von Schwefel ab. Aus Pyridin wurden sie in ausgezeichnet ausgebildeten, rhombischen Oktaedern erhalten. Die Krystalle aus Pikolin waren zwar gröfser, aber weniger gut ausgebildet. Wahrscheinlich bildet der H_2S mit den Basen lockere Verbb., die allmählich durch den O der Luft zers. werden, unter Abscheidung von S. Dieser wird zunächst von den Basen gelöst u. krystallisiert dann allmählich aus diesen Lgg. aus. (B. **23**. 2708. 15/9. Breslau.) SACHSSE.

R. Schneider, *Verhalten des Kaliumthalliumsulfids gegen Wasserstoff und über einige Eigenschaften dieser Verbindung.* Wie schon die Arbeiten **89**. I. 277 u. **90**. I. 283, so bildet auch die vorliegende eine Revision der vom Vf. in den Jahren 1869—74 veröffentlichten Mitteilungen, die sich zunächst auf das Kaliumthalliumsulfid bezieht. Die Reduktion dieses Salzes vollzieht sich nach der Auffassung des Vfs. nach der Gleichung: $K_2S.Tl_2S_3 + 4H = 2H_2S + K_2S + Tl_2S$, wogegen KRÜSS u. SOLEREDER (B. **19**. 2736) nachzuweisen versucht haben, dafs bei dieser Rk. ohne weiteres ein Gemenge von Schwefelkalium u. metallischem Tl entsteht. Nach einer ausführlichen Kritik der Verss. der genannten Autoren berichtet Vf. über seine eigenen neueren Ergebnisse. Er räumt hiernach ein, dafs bei einer Temperatur, die erheblich höher liegt als die bei den früheren Versuchen angewandte, das anfangs gebildete Thalliumsulfür eine partielle Reduktion zu metallischem Tl erleidet, er glaubt dagegen für die Versuchsbedingungen, unter denen er damals gearbeitet hat, seine älteren Angaben unbedingt aufrecht erhalten zu sollen. Möglich, dafs bei einer Temperatur, die erheblich höher liegt, als selbst schwer schmelzbare Glasgefäfse sie auszuhalten pflegen, die Reduktion bis zur Vollständigkeit fortschreitet. Im Anschlufs an diese Mitteilung berichtet Vf. noch über die Krystallform des Kaliumthalliumsulfids, sowie über dessen D., welches 4,60 und nicht, wie früher angegeben, nur 4,263 ist. Vf. drückt endlich sein Erstaunen darüber aus, dafs KRÜSS und SOLEREDER die Darst. des Kaliumplatinsulfoplatinates nicht gelungen ist, die nach der von ihm angegebenen Methode so leicht von statten geht. (Jpr. [2.] **42**. 305—27. 10/9.) SACHSSE.

F. Wolf, *Künstliches Ultramarin.* Als Erfinder galten bisher Professor GMELIN in Tübingen 1822 u. GMELIN in Paris 1828. Nach meiner Ausführung in Nr. 107 der „Wissenschaftlichen Beilage der Leipziger Zeitung", welcher die Akten der Königl. Porzellanmanufaktur zu Meifsen zur Quelle dienten, hat zweifellos der Arcanist genannter Fabrik, FRIEDRICH AUGUST KÖTTIG, im Jahre 1828 das künstliche Ultramarin selbständig erfunden u. namentlich auch ein Verfahren ausfindig gemacht, die Herstellung der Farbe im Grofsen zu betreiben. Die fabrikmäfsige Herstellung des künstlichen Ultramarins begann Anfang 1829. Die hiesige Ultramarinfabrik hat daher als die älteste in Deutschland zu gelten. Da das Bereitungsverfahren als Eigentum und Geheimnis der Fabrik galt, die Farbe aufserdem den Namen „künstliches Lasursteinblau" tragen mufste, u. der Erfinder eine äufserst bescheidene Natur war, blieb KÖTTIG's Verdienst den Fachschriftstellern verborgen. (Meifsen. Orig.-Mitt.)

Lecoq de Boisbaudran, *Gadolinerde.* Vf. hat seine früheren Unterss. (**89**. I. 275)

fortgesetzt, indem er eine Lsg. der ihm von MARIGNAC überlassenen Gadolinerde der fraktionierten Fällung durch Ammoniak unterwarf. Das Samarium tritt vorzugsweise in den ersten Fällungen auf, hat also eine geringere Basicität als das Gadolinium, Didym erscheint deutlicher in den letzten Fällungen, bei der Erde $Z\beta$ ist es wieder umgekehrt. Vf. hebt aufserdem die grofse Löslichkeit der seltenen Erden in einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumacetat hervor. (Cr **111**. 393—95. [8/9.*].) SACHSSE.

G. Wyrouboff, *Krystallform des Ammoniumchromats. Mit einer Tafel.* Der Vf. hatte 1879 für das Salz ein rhombisches System angegeben, während MUTHMANN (B. **22**. 2032) vielmehr ein monoklines gefunden hatte. Die Wiederholung der Unterss. ergiebt dem Vf. eine Bestätigung der MUTHMANN'schen Resultate, wobei durch die Wahl anderer Elemente die morphologischen Bezüge zu den Chromaten und Sulfaten von K, Rb, Cs u. Tl klarer hervorgehoben werden. (BMfr. **13**. 77—94. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

L. Michel, *Krystallographische und optische Unters. des Natriumuranats.* Durch Zers. des Uranmolybdats vermittels Kochsalzes wurde die Verb. U_2O_5NaO in rhombischen Prismen mit dem Winkel = 121°24′ erhalten. Die spitze Bisectrix ist negativ und auf 001 senkrecht. (BMfr. **13**. 72. 6/4. [13/2.*] Paris.) NIES.

P. Schützenberger, *Platinsulfocarbid.* Leitet man Stickstoff, der mit den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff beladen ist, über Platinschwamm, der nicht ganz auf Dunkelrotglut erhitzt ist, so wird der Schwefelkohlenstoff absorbiert u. der Platinschwamm verwandelt sich in eine fein verteilte schwarze M., welche der Formel Pt_2S_2C entspricht. Mit dem gleichen Erfolge kann man auch statt des Stickstoffes Wasserstoff benutzen. Kochende Salzsäure und Salpetersäure greifen das Pulver nicht an, selbst Königswasser ist beinahe wirkungslos, was den Gedanken an ein Gemenge von Kohlenstoffsulfür, PtS u. Kohle ausschliefst. Man mufs also die Existenz einer Verb. zwischen den drei Elementen zugeben, die man S=Pt=C=Pt=S formulieren kann. Es ist also ein Methan, in welchem die vier H-Atome durch die beiden zweiwertigen Gruppen =Pt=S ersetzt sind. Beim Erhitzen im O-Strome verbrennt die Verb. zu CO_2, SO_2 unter Zurückbleiben von reinem Platin. Man könnte die Erscheinung zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in einem inaktiven Gase benutzen, wenn man das Platin, nachdem es den CS_2 absorbiert hat, im Sauerstoffstrome erhitzte und dann die Verbrennungsprodd. durch eine absorbierende Fl. leitete. (Cr. **111**. 391—93. [8/9.*].) SACHSSE.

L. Michel, *Untersuchungen über die Krystalle der Mennige und des Bleisuperoxyds* (*künstlichen Plattnerit*). Die *Mennige* wurde in kleinen doppeltbrechenden, in der Richtung der Längsaxe einfach brechenden Prismen durch Schmelzen von amorphem Bleicarbonat bei 300° (in einem Bade von Kalium- u. Natriumnitrat) erhalten. — Optisch einaxige und negative, stark in die Länge gezogene Prismen des *Superoxyds* wurden durch die zuerst von BECQUEREL angewandte Methode (Schmelzen des Oxyds mit Pottasche gewonnen. Die gleichzeitig resultierenden quadratischen Tafeln des *Beioxyds* erwiesen sich als optisch negativ. (BMfr. **13**. 56. 10/3. [9/1.*] Paris.) NIES.

G. Wyrouboff, *Die Krystallform des Kadmiumoxalatonitrats. Mit einem Holzschnitt.* Die Zus. des Salzes nach der Formel $C_2O_4Cd.(NO_3)_2Cd.6H_2O$ wurde durch einige Bestimmungen kontrolliert: Oxalsäure = 12,90% (ber. 13,24%), CdO des Oxalats = 23,26% (ber. 23,53%), Gesamtgehalt an CdO = 47,06% (ber. 47,06%). Vom Gesamtgehalt an W. entwickeln sich bei 150° 5 Mol. = 16,85% (ber. 16,54%); der Rest kann nur unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes abgeschieden werden. D. 2,725. Die Krystalle sind triklin mit a : b : c = 0,8622 : 1 : 0,6384; bc = 89°25′; ac = 85°17′; ab = 103°52′. (BMfr. **13**. 149—52. 2/6. [10/4.*] Paris.) NIES.

Organische Chemie.

Paul Juillard, *Türkischrotöl.* Das hauptsächlich aus Glycerintriricinoleat bestehende Ricinusöl wird durch konz Schwefelsäure bekanntlich in eine Substanz verwandelt, welche, mit Soda oder Ammoniak neutralisiert, das im Handel unter dem Namen Türkischrotöl bekannte Prod. liefert, über dessen Konstitution noch verschiedene Ansichten bestehen. Nach den Unterss. des Vf. besteht das Türkischrotöl aus einem Gemenge von Ricinolsäure mit den Glycerinäthern von verschiedenen Polyricinussulfosäuren. Der Glycerinäther der Diricinussulfosäure würde durch die Formel:

$$HOOC—C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}—O—SO_2—O—C_3H_5(OH)_2$$

sich darstellen lassen, während der Glycerinäther der Triricinussulfosäure:

$$HOOC—C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}—O—SO_2—O—C_3H_5(OH)_2$$

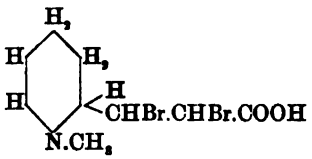
sein würde. (AGen. **24**. 134—48. August. [20/6.] Genf, Lab. Graebe.) Sachsse.

M. Dennstedt, *Überführung des Pyrrols in seine Homologen.* Nach Hans Jahn (B. **13**. 983) zerfällt Äthylalkohol bei der Dest. über mäfsig erhitztem Zinkstaub in sein Olefin (Äthylen) und W. Läfst man diese Rk. bei Ggw. von Pyrrol vor sich gehen, so werden letzterem nach Vf. Wasserstoffatome zur Wasserbildung entzogen und Alkylpyrrole gebildet. Ausführung: Ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr (schwer schm.), wird im längeren Schenkel in $^1/_3$ der Rohrweite mit Zinkstaub, im kürzeren (20—30 cm) mit Kupferdrehspänen beschickt, an den ersteren eine tubulierte Vorlage mit Rückflufskühler u. Gasableitungsrohr angebracht, auf den kürzeren Schenkel ein zu gleichen Raumteilen mit Pyrrol und Äthylalkohol gefüllter Tropftrichter aufgesteckt. Das Rohr wird nun im Verbrennungsofen auf ca. 270—280° erhitzt, hierauf tropfenweise (pro Sekunde 1 Tropfen) das Flüssigkeitsgemisch zulaufen gelassen und die in der Vorlage erhaltene Fl. der fraktionierten Dest. unterworfen. Erhaltene Prodd.: 1. Unveränderter A., Pyrrol, aldehyd- u. ketonartige Körper, Äthylen (lebhafter Gasstrom). 2. *C-Äthylpyrrol*, $C_4H_3(C_2H_5)NH$ (K. 163—165°, farbl. Öl), wohl identisch mit der von Ciamician und Zanetti (**89**. I. 536) erhaltenen Verbindung. Derivate: a) *C-Acetylverb.* (K. 244—245°, F. 44—45°); b) *Äthylpyrrylcinnamylketon*, $C_4H_3(C_2H_5)(CO.CH:CH.C_6H_5)NH$ (F. 148°, gelbe Nadeln, resp. rhombische, mefsbare Tafeln aus A.) erhalten aus C-Acetyl-c-äthylpyrrol u. Benzaldehyd. 3. *C-Diäthylpyrrol*, $C_4H_2(C_2H_5)_2NH$ (K. 185—187°). Derivate: *C-Acetyl-c-diäthylpyrrol*, $C_4H(C_2H_3O)(C_2H_5)NH$ (K. 295—300°, F. 98°, monosymmetrische, farbl. Prismen), erhalten durch Erhitzen (190°) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. 4. *C-Triäthylpyrrol*, $C_4H(C_2H_5)_3NH$ (K. 200—205°). Derivate: *C-Acetyl-c-triäthylpyrrol*, $C_{12}H_{19}NO$ (K. über 300—330°, F. 138°, derbe monosymmetrische, farblose Tafeln). — Ein Gemisch von Methylalkohol u. Pyrrol verhält sich bei der Dest. über Zinkstaub ganz ähnlich wie der Äthylalkohol, jedoch gelang die vollständige Trennung der Isomeren noch nicht. Hinsichtlich des Mechanismus der Rk. ist es aufser der einfachen obigen Annahme auch möglich, dafs die Bildung der höheren Pyrrole oft durch die Einw. der auftretenden aldehydartigen Körper erfolgt. Bei der Prüfung, ob nicht auch andere dem Pyrrol in ihrer Konstitution nahe stehende Körper in gleicher Weise in ihre Homologen verwandelt werden können, fand Vf., dafs hierbei Anilin keine, Benzol, Phenol und Pyridin nur geringe Mengen von Homologen liefern. Leicht reagiert das Piperidin mit den Alkoholen, wobei Vf. erhielt: 1. *N-Äthylpiperidin*, $C_5H_{10}N.C_2H_5$ (K. 128°). Derivate: a) *Chloroplatinat*, $(C_5H_{10}N.C_2H_5.HCl)_2PtCl_4$ (F. 202°, hochrote Krystalle); b) *Pikrat*, $C_5H_{10}N.C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 163°). 2. *Diäthylpiperidin* (in der Fraktion 165—175°, farbl. Öl, Geruch nach Piperidin und Pfeffer), von welchem Vf. gewann: a) Platinchloriddoppelsalz (F. 80—85°, rote Nadeln), b) zwei Pikrate der Zus. $C_5H_9(C_2H_5)_2N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 89—90°, spiefsige Nadeln, und F. 105—107°, monosymmetrische Tafeln). 3. *Diäthylpiperidin* (in der Fraktion 180—190°, helles Öl, wl. in W., nicht unangenehm riechend), giebt mit Pikrinsäure den Körper $C_{15}H_{22}N_4O_7$,

F. 75—76°, gelbe Nadeln aus Wasser. Die Unters. wird fortgesetzt. (B. **23**. 2562—74. 15/9. [4/8.].) WACHTER.

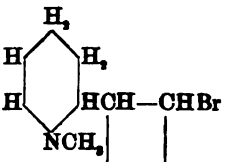
C. J. Lintner, *Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Stärke.* Vf. versuchte, durch Oxydation mit Permanganat in wechselnden Mengen zunächst diejenigen Gruppen aus der Stärke zu entfernen, die sich rasch zu Maltose oder Dextrose hydratisieren, während die Dextrin bildenden vielleicht mehr Widerstandsfähigkeit aufweisen würden. Bei Einw. steigender Mengen Permanganat in festem, gepulvertem Zustande auf l. Stärke entstehen nacheinander gummiartige Prodd., die sich mit Jodlsg. blau, blauviolett, rotviolett, rot, braun oder gar nicht färben. Vf. nimmt an, daſs die verschiedenen Abstufungen der Färbung mit Jod Körpern von verschiedenem Molekulargewicht entsprechen, und daſs die sich nicht mehr färbenden das kleinste Molekül haben. Die Körper drehen rechts und es ist α_D für die sich mit Jod nicht färbenden 128,4—154,3, für die rotbraun werdenden 153,1, für die violett werdenden 170—182,4. FEHLING'sche Lsg. wird nur in geringem Maſse reduziert, mit Phloroglucin oder Orcin u. HCl treten keine charakteristischen Farbenreaktionen auf. Die Körper reagieren sämtlich sauer u. werden durch Bleiessig oder Barytwasser gefällt; Vf. nennt sie Dextrinsäuren; eine der mit Jod sich nicht färbenden Verb. hat eine für die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.C_{12}H_{20}O_{10}$ stimmende Zus. (ZAng. 1890. 546—48.) BODL.

Arthur Eichengrün u. **Alfred Einhorn**, *Über den Dihydrobenzaldehyd. Dihydrobenzaldehyd* bildet sich beim Erwärmen von Anhydroecgonindibromid mit Alkalicarbonaten. Diese höchst merkwürdige Entstehung eines Benzolderivates aus einem Pyridinabkömmling erklären sich die Vff. dadurch, daſs erst ein gebromtes β-Lakton gebildet wird, welches auch isoliert wurde:



Anhydroecgonindibromid

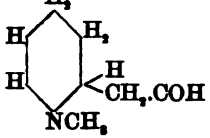
$+ NaOH = H_2O + NaBr$



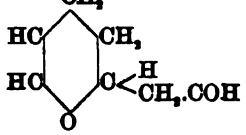
β-Lakton.

Das Lakton spaltet CO_2 ab und geht in das ebenfalls dargestellte ω-Bromtetrahydropyridyläthylen, $C_5H_7N(CH_2)CH : CHBr$, über, welches in alk. Lsg. wahrscheinlich das Brom gegen die Hydroxylgruppe austauscht und, indem sich die Gruppe $CH : CHOH$ in die beständigere $CH_2.COH$ umlagert, in den Methyltetrahydropyridylacetaldehyd, Formel I, verwandelt wird. Dieser allerdings noch nicht erhaltene Körper giebt Methylamin ab, welches in ziemlich groſsen Mengen gewonnen wurde, u. nimmt vielleicht an dessen Stelle Sauerstoff auf unter Bildung des problematischen Körpers II, welcher unter Austritt von W. Dihydrobenzaldehyd, Formel III, giebt.

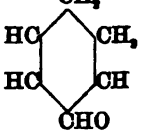
I



II



III



Es wurden folgende Verbb. dargestellt. Das *Perbromid des bromwasserstoffsauren Anhydroecgonindibromids*, $C_5H_7N(CH_2).CHBr.CHBr.COOH.HBr.Br_2$, entsteht durch Bromieren von salzsaurem Anhydroecgonin in eisessigsaurer Lsg. und bildet rote rhombische Prismen, die starken Pleochroismus zeigen u. unter Zers. bei 145° schm.

An der Luft giebt es Brom ab und geht in *bromwasserstoffsaures Anhydroecgonin-dibromid*, $C_5H_7N(CH_3).CHBr.CHBr.COOH.HBr$, über, welches wasserfrei monoklin, mit 3 Mol. W. quadratisch krystallisiert und bei 187—188° unter Zers. schm. Das *Hydrochlorat* bildet ebenfalls wasserhaltige quadratische und wasserfreie monokline Krystalle und schmilzt bei 173—174°, resp. 169—170° unter Zers. Durch Eintragen eines Dibromidsalzes in wss. Lsg. von Kalicarbonat entsteht in der Wärme Methylamin u. Dihydrobenzaldehyd, in der Kälte zunächst das *Lakton des α-Bromecgonins* (Formel s. o.), dessen salzsaures Salz wasserfrei monoklin, F. 203—204°, und mit 3 Mol. W. quadratisch, F. 197—198°, krystallisiert; auch das Bromid und das Golddoppelsalz krystallisieren in zwei entsprechenden Modifikationen.

Beim Erhitzen des Laktons für sich oder in Eg. entsteht unter Abspaltung von CO_2 *ω-Bromtetrahydropyridyläthylen*, welches sich leicht zu Dihydrobenzaldehyd zerlegt und dessen Golddoppelsalz F. 174° hat. Wird das Lakton mit W. gekocht, so bildet sich ein noch nicht näher untersuchter Körper, dessen bromwasserstoffsaures Salz wahrscheinlich die Formel $C_5H_7N(CH_3)C_3H_3O_3.HBr$ und F. 175° besitzt. Das Golddoppelsalz des Äthylens spaltet beim Kochen mit W. oder verd. A. HBr ab u. geht in das bei 177,5—178,5° schm. Golddoppelsalz des *Methyltetrahydropyridyl-acetylens*, $C_5H_7N(CH_3).C \vdots CH$, über. Das Acetylen entsteht auch als Nebenprod. der Darst. des Dihydrobenzaldehyds beim Eintragen des bromwasserstoffsauren Dibromids in kohlensaures Kali. Der *Dihydrobenzaldehyd* bildet ein farbloses Öl von stechendem Geruch, von K_{120}. 121—122°, welches nur teilweise unzers. unter gewöhnlichem Druck bei 170—171° übergeht. FEHLING'sche Lsg. reduziert der Aldehyd bei Wasserbadtemperatur, während Benzaldehyd FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert. Mit Natriumdisulfit bildet er eine krystallisierte Verb., mit Phenylhydrazin ein bei 127—128° schm. Hydrazon, mit Hydroxylamin ein bei 43—44° unzers. schm. Aldoxim; durch SO_2 entfärbte Fuchsinlsg. rötet, und Permanganatlsg. reduziert der Aldehyd. Durch Luft, H_2O_2, alkoh. Silberoxyd oder Quecksilberoxyd wird der Aldehyd nicht oxydiert, durch HNO_3 größtenteils verharzt unter Bildung von wenig Benzaldehyd, durch Silberoxyd in ammoniakalischer Lsg. entsteht *Dihydrobenzoësäure*, bei 94—95° schm. weiße Krystalle, die bei längerer Erhitzung unter Abspaltung von Wasserstoff in Benzoësäure übergehen. (B. **23**. 2870—87. Aachen.) BODLÄNDER.

Carl Böttinger, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Gerbextrakte.* Die echten Gerbstoffe liefern verschiedenartige, nicht krystallisierende Phenylhydrazinderivate, welche wegen ihrer Eigenschaften kaum völlig isoliert werden können. Dieselben entstehen beim Kochen der wss. Lsgg. der Gerbstoffextrakte mit Phenylhydrazin unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure u. wahrscheinlich Stickstoff; nebenbei bilden sich infolge der teilweisen Zers. des Phenylhydrazins in Ammoniak u. Azobenzol Ammoniakverbb. der Gerbsäuren. Das Azobenzol verändert die Löslichkeit der Gerbsäurederivate u. der Zuckerosazone außerordentlich, so daß die Charakterisierung der letzteren besonders bei Ggw. von wenig Zucker und viel echtem Gerbstoff erschwert ist. Untersucht wurden die Gerbstoffextrakte; Sumach, Vallonen, Algarobilla, Dividivi, Eichenholz, Eichenrinde und Fichtenrinde. Die Extrakte der Algarobilla u. des Dividivi verhalten sich wie Vallonenextrakt, und wurde in ihnen vom Vf. wegen der kleinen Menge nur Tannin nachgewiesen. Die durch Phenylhydrazin erhaltenen Ndd. (teilweise l. in verd. NaOH u. heißer, 10%ig. Essigsäure) wurden mit A. extrahiert, und aus der alkoh. Lsg. durch verschiedene Operationen eine äth. Lsg. von Azobenzol, Zuckerosazonen, Gerbsäureverbb. und eine wss.-alkoh. Lsg. von Tannin u. Gallussäurephenylhydrazinabkömmlingen gewonnen. Der in sd. A. unl. Teil des Nd. löst sich bei Zusatz von etwas konz. HCl zum sd. A., wobei durch die anhydrisierende Wirkung der Säure eine Zers. unter Abspaltung von NH_3, Phenylhydrazin u. Azobenzol eintritt; bei vorsichtiger Anwendung der Säure erhält man einen in A., NH_3, NaOH, h. Essigsäure l., lichtbraunen Körper. Tannin und

Gallussäure wurden in allen Extrakten nachgewiesen, ferner in kleiner Menge Gallussäurephenylhydrazid u. gallussaures Phenylhydrazin. — Mäfsig konz. Salzsäure liefert mit den Hydrazinabkömmlingen einiger Gerbsäuren bei 120° aufser den schon (**90.** I. 979) beschriebenen Prodd. noch Ammoniak u. Azobenzol. — Besondere Resultate: Der aus dem Sumachextrakt erhaltene Nd. (braun, mittels A. ausgekocht, strohgelb) schm. wie Dextrosazon bei 206° (unter Aufschäumen). Dieser F. sinkt nach dem Umkrystallisieren aus etwas W. enthaltendem A. auf 202° (F. des Dextrosazons und Lävulosazons nach Tollens). Nach dem Lösen in sd. starker Essigsäure krystallisieren gelbe Nadeln (F. ca. 159°) aus. In HCl-haltigem A. löst sich das Osazon rotgelb, aus welcher Lsg. bei längerem Erwärmen ein stickstoffhaltiger, fast schwarzer Körper ausgeschieden wird. Nach Entfernung desselben scheidet W. aus der alkoh. Lsg. gelbe, grün dichroïtische Massen (F. 136°, unl. in Natronlauge, ll. in A., Ä., starken Säuren, Essigsäure) aus. — Das aus dem Vallonen gewonnene Osazon (F. 198°) hat ähnliche physikalische Eigenschaften wie dasjenige aus Sumach. Es zers. sich schon beim Umkrystallisieren aus Essigsäure, aus deren Lsg. gelbe Nadeln (F. 152°) ausfallen, und zeigt auch gegenüber salzsaurem A. ein analoges Verhalten. Hinsichtlich der Isolierung der Osazone erwies sich die Mitbenutzung der Essigsäure als nützlich. Schliefslich sei auf die Ähnlichkeit im Verhalten obiger Gerbsäureverbb. und der Zuckerosazone gegen Säuren aufmerksam gemacht. (A. **259.** 125—32. 25/7. [8/4.].) Wachter.

Carl Böttinger, *Noch einiges über Gallussäure, Tannin und Eichengerbsäuren* (**90.** II. 387). Vf. prüfte Gallussäure, Tannin, Aceteichenholzgerbsäure u. Benzoyleichenrindegerbsäure hinsichtlich ihres Verhaltens einerseits zu Cyankalium, andererseits zu Hydroxylamin und erhielt folgende Resultate: 1. Mit einer wss. Lsg. von überschüssigem Cyankalium mehrere Stunden lang gekocht, bleibt von der *Gallussäure* ein grofser Teil unangegriffen. Das *Tannin* wandelt sich zunächst in Gallussäure um. *Aceteichenholzgerbsäure* wird nicht wie Tannin gespalten, schliefst sich jedoch dem letzteren an, u. es resultierte eine stickstofffreie Anhydroverb. *Benzoyleichenrindegerbsäure* liefert stickstoffhaltige, in W. unl. Körper, welche jedoch keine Cyanide sind. 2. Exsikkatortrockenes Tannin wird von wasserfreier Blausäure nicht benetzt, der konz. Säure entzieht es W. u. schmilzt zu einer dicken Fl., auf welcher wasserfreie Blausäure schwimmt. Setzt man einen Tropfen Ammoniak hinzu und erwärmt (Wasserbad) im zugeschmolzenen Rohr, so entsteht Gallamid, dessen wss. Lsg. durch Eisenchlorid violettblau wird, welche Farbe durch kohlensaures Ammon in rot übergeht. Neben Gallamid entsteht noch Ameisensäure. Auch das Phenylhydrazinderivat des Tannins steht demnach in sehr naher Beziehung zum Gallussäurephenylhydrazid; die Umwandelung des letzteren in ersteren Körper durch Reduktion gelang indessen nicht. 3. Bei Einw. von Natriumamalgam bleibt Tannin (saure Lsg.) unverändert; Aceteichenholzgerbsäure (alk. Lsg.) wird langsam gespalten und gelöst (ohne Red.), Benzoyleichenrindegerbsäure ist in schwefelsaurer Lsg. widerstandsfähig, auch in alk. Lsg. erfolgt nur sehr unvollkommene Spaltung. 4. Werden obige Körper mit salzsaurem Hydroxylamin u. Soda gekocht, so findet tiefgreifende Zers. (Oxydation) statt, wobei aus dem Hydroxylaminchlorhydrat Salmiak gebildet wird. Einzelnes Verhalten: a) Gallussäure bleibt gröfstenteils unzersetzt und liefert eine geringe Menge eines dunklen, feinen Körpers; b) Tannin wird gröfstenteils in Gallussäure verwandelt; aufserdem entsteht ein dunkler, feiner, an Humus erinnernder, asche- u. stickstoffhaltiger Stoff (l. in warmer Natronlauge, warmer konz. H_2SO_4 unter Zers.); c) Aceteichenholzgerbsäure löst sich ohne Spaltung der Eichenholzgerbsäure (Unterschied von Tannin) auf; d) von der Benzoyleichenrindegerbsäure bleibt ein Teil ungelöst. Dieser u. der durch HCl aus der Lsg. abgeschiedene u. von der Benzoësäure getrennte Rest sind stickstoffhaltig, aber keine Oximide. — Obiges Verhalten ist vielleicht der Grund, weshalb es Victor Meyer nicht gelang, das natür-

liche Vorkommen (Beteiligung am pflanzlichen Aufbau) des Hydroxylamins nachzuweisen. (A. **259**. 132—6. 25/7. [24/4.].) WACHTER.

Eug. Lellmann u. F. Mack, *Dinitrodimethylamidodiphenylamin.* Die kürzlich erschienene Arbeit von NIETZKI und OTTO (**90**. II. 309) über die Umsetzung von o-p-Dinitrochlorbenzol mit p-Phenylendiamin veranlaſst die Vff. zu der Bemerkung, daſs sie sich mit etwas Ähnlichem, nämlich mit der Einw. von demselben Dinitrochlorbenzol auf p-Amidodimethylanilin beschäftigt haben. Es entsteht dabei das *o-p-Dinitro-p-dimethylamidodiphenylamin*, $(CH_3)_2NC_6H_4—NH—C_6H_3(NO_2)_2$, in bronzeglänzenden Schüppchen, welche bei 168° schm. Bei Behandlung der Base mit verd. Salzsäure u. Zinkstaub geht die Fl. durch Rot u. Blau u. wird schlieſslich wasserhell. Sie enthält jetzt offenbar Dimethyltriamidodiphenylamin, d. h. die Leukobase desjenigen blauen Indamins, welches durch gleichzeitige Oxydation von p-Amidodimethylanilin und m-Phenylendiamin gebildet wird, $(CH_3)_2NC_6H_4—NH—C_6H_3(NH_2)_2$, denn läſst man die neutral oder schwach alk. gemachte Lsg. an der Luft stehen, so scheidet sich an der Oberfläche bald ein blauer Farbstoff ab, der jenem Homologen des Toluylenblaus ähnlich ist u. auch wie dieser beim Kochen in das violette Azinderivat übergeht. (B. **23**. 2739—40. 15/9. Tübingen. Univ.-Lab.) SACHSSE.

A. Pinner, *Über Amidine.* Die Rk., wonach Phenylcyanat mit Benzamidin ein Diureïd bildet (**89**. II. 655), ist für die Amidine eine allgemeine, und es entsteht, wenn man zur wss. Lsg. von Acetamidinchlorhydrat die berechnete Menge Natronlauge und etwas weniger als die berechnete Menge Phenylcyanat langsam zutröpfeln läſst, *Äthenyldiphenylureïd*, $CH_3.C<\begin{matrix}N.CO.NHC_6H_5\\NH.CO.NHC_6H_5\end{matrix}$, F. 169°; dasselbe geht beim Kochen mit 50%iger Essigsäure in *Acetylphenylharnstoff*, $CH_3CO.NHCONH.C_6H_5$, F. 183°, über. Aus Propionamidin entsteht *Propenyldiphenylureïd*, F. 169—170°, welches beim Kochen mit Essigsäure Propionylphenylharnstoff, F. 136—137°, bildet.

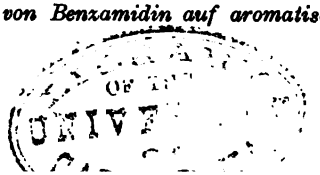
Die aus Benzamidin und Benzaldehyd erhaltene, als Benzylidenbenzamidin angesprochene Verb. vom F. 175° (nicht 152°) (**89**. II. 655) hat nicht die Zus. $C_{14}H_{12}N_2$, sondern $C_{14}H_{10}N_2$ u. ist wahrscheinlich das normale Dicyanid $C_6H_5.C<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$; es geht bei halbstündigem Erhitzen im Ölbade in das trimolekulare Benzonitril, in *Kyanphenin* über. Mit Acetaldehyd reagiert Benzamidin nach der Gleichung:

$$C_7H_8N_2 + 3C_2H_4O = C_{13}H_{18}N_2O_2 + H_2O;$$

der Körper $C_{13}H_{18}N_2O_2$ wurde krystallisiert nicht erhalten u. ebensowenig sein Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{18}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$. (B. **23**. 2923—27.) BODLÄNDER.

A. Pinner, *Über die eigentümliche Einwirkung sekundärer Aminbasen auf manche Imidoäther.* Bei Einw. von Diäthylamin auf Formimidoäther hatte Verf. früher (B. **16**. 1651 u. **17**. 179) neben Diäthylformamidin, $CH<\begin{matrix}NH\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$, auch eine Verb. $C_{10}H_2N_3$ durch Abspaltung von NH_3 aus 2 Mol. des Amidins erhalten. Um die Konstitution dieser Basen genauer festzustellen, lieſs Vf. Diäthyl- u. Dipropylamin auf die salzsauren Acet-, Propion-, Butyr- und Succinimidoäther einwirken, erhielt aber nur im letztgenannten Falle ein Kondensationsprod. $C_{12}H_{23}N_3$, resp. bei Anwendung von Dipropylamin $C_{16}H_{31}N_3$. Das Platinsalz des *Teträthylsuccinimidins* hat F. 202°, das des *Tetrapropylsuccinimidins* F. 174°, das Dinitrat des letzteren, $C_{16}H_{31}N_3.2HNO_3$, hat F. 53°. Welche Konstitution dem Succinimidinen zukommt, konnte nicht sicher ermittelt werden, doch hält Vf. die Formel $\begin{matrix}CH:C—N(C_2H_5)_2\\|\quad\quad\quad>N\\CH_2.C—N(C_2H_5)_2\end{matrix}$ für die wahrscheinlichste. (B. **23**. 2927—33. Berlin. Tierärztl. Hochsch.) BODLÄNDER.

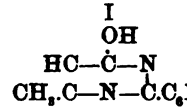
A. Pinner, *Über die Einwirkung von Benzamidin auf aromatische Orthooxy-*



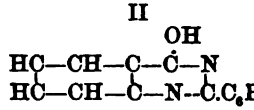
UNIV

säureäther. Analog der vom Vf. durch Einw. von Benzamidin und Acetessigäthern erhaltenen Pyrimidine Formel I hätte aus Benzamidin u. Salicylsäureäther Phenylen-

I

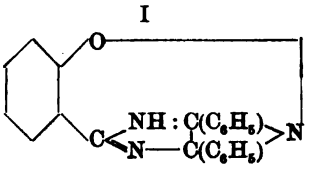


II

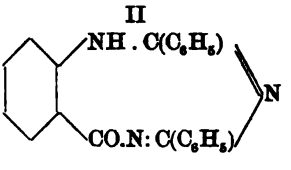


phenyloxypyrimidin, Formel II, sich bilden müssen, welches mit dem von WEDDIGE und KÖRNER (**87**. 1374) aus Benzoylchlorid u. Amidobenzamid dargestellten Phenyloxychinazolin hätte identisch sein müssen. Es entsteht aber bei der Rk. neben *salicylsaurem Benzamid*, F. 120°, u. *salicylsaurem Benzamidin*, F. 202°, eine bei 246° schm., in verd. oder konz. Natrolauge unl. Verb. der Zus. $C_{21}H_{15}N_3O$, welche völlig von dem Phenyloxychinazolin verschieden ist; sie bildet eine bei 140—141° schm. Acetylverb., $C_{21}H_{14}N_3O.C_2H_3O$. Auch aus o-Homosalicylsäure, F. 235°, D. 1,1444, p-Homosalicylsäure, F. 242°, D. 1,1438, m-Homosalicylsäure, F. 243°, D. 1,1395, und den entsprechenden Methyläthern vom F. 248°, D. 1,1020, F. 251°, D. 1,0037 u. F. 254°, D. 1,0973, entstehen keine Chinazoline, sondern gänzlich verschiedene Prodd., deren F. bei den aus den Methyläthern erhaltenen Verbb. $C_{22}H_{17}N_3O$, resp. 214°, 202° und 235° ist. Aus Hydrochinoncarbonsäureäther entstand ebenfalls kein Chinazolin, sondern eine bei 265—266° schm. Verb. $C_{28}H_{18}N_4O$. Für die Konstitution dieser Verbb. läßt Vf. vorläufig die Wahl zwischen den Formeln I u. II:

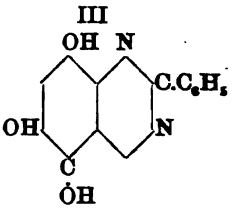
I



II



III



Aus Phloroglucintricarbonsäureäther und Benzamidin entsteht unter Abspaltung von zwei Carboxylgruppen eine bei 260° schm. Verb. der Formel III. (B. **23**. 2934 bis 41. Berlin. Tierärztl. Hochsch.) BODLÄNDER.

C. Pinner, *Über Imidoäther*. **R. Dietz**, *Über Imidoäther des Trimethylencyanids*. Das Trimethylencyanid geht durch Einleiten von HCl in die Gemische mit Alkoholen leicht in salzsaure Imidoäther über. Der *salzsaure Glutarimidoisobutyläther*, $C_3H_6(C.NH.OC_4H_9.HCl)_2$, wird durch W. leicht zu Salmiak u. dem *Glutarsäureisobutyläther* zers., einem Öle vom K. 270° u. der Zus. $C_{13}H_{24}O_4$. Der salzsaure Imidoäther zerfällt beim Erwärmen auf 110° in Glutarimid, $C_5H_7O_2.NH$, F. 151°, NH_3 u. Chlorisobutyl. Durch Behandlung mit wss. NH_3 werden die salzsauren Glutarimidoäther in *Glutaramid*, $C_5H_{10}N_2O_2$, F. 176°, übergeführt, alkoh. NH_3 bewirkt Überführung in Imidinsalz u. *salzsaures Glutaramidin*, $C_3H_6{<}^{C.NH.NH_2}_{C.NH.NH_2}.2HCl$, F. 189°, dessen Platindoppelsalz F. 214° hat, u. welches mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat in *Glutarimidoacetat*, $C_3H_6(C(NH).OC_2H_3O)_2$, F. 210—211°, übergeht. Primäre Aminbasen wirken auf die salzsauren Glutarimidoäther unter Erzeugung von substituiertem Glutarimidin; so entstand mit alkoh. Äthylamin *Diäthylglutarimidin*, dessen Platindoppelsalz, $(C_5H_7N_2(C_2H_5)_2.HCl)_2PtCl_4$, bei 179° schm. Aus analogen Rkk. mit sekundären Aminbasen entstanden unter Abspaltung von NH_3 Tetramethylglutarimidin, $C_3H_5[C.N(CH_3)_2]_2N$, *Tetraäthylglutarimidin* u. *Tetrapropylglutarimidin*, von denen nur die Platindoppelsalze krystallisiert erhalten werden konnten. Brom bewirkt in der Lsg. der salzsauren Imidinbasen einen Nd. des Perbromides; das *Perbromid des Tetrapropylglutarimidins*, $C_3H_5[C.N(C_3H_7)_2]_2N.HBr.Br_2$, hat F. 86°.

Fr. Eschbaum, *Über Imidoäther des Milchsäure- und des Mandelsäurenitrils.* Aus Milchsäurenitril wurde nach demselben Verfahren wie oben der *salzsaure Laktimidopropyläther*, $CH_3.CH.OH.C.NH.OC_3H_7.HCl$, F. 68—69°, und der *salzsaure Laktimidoamyläther*, F. 69°, dargestellt u. aus letzterem durch alkoh. NH_3 das *salzsaure Laktamidin*, $CH_3.CHOH.C(NH)NH_2.HCl$, F. 171°, dessen Nitrat F. 84° hat. Aus salzsaurem Laktimidoamyläther u. Methylamin entstand *symmetrisches Dimethyllaktamidin*, $CH_3.CHOH.C(N.CH_3)NH.CH_3$, dessen salzsaures Salz bei 215° schm. Die Rk. mit Dimethylamin gelang nicht, u. auch Pyrimidine konnten nicht erhalten werden.

Aus Mandelsäurenitril wurde der salzsaure Imidoäther u. daraus das Amidin, $C_6H_5.CHOH.C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}$, gewonnen, welches eine bei 210° schm. Diacetylverb. mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat bildet. Mit Acetessigester u. dessen Derivaten gab das Amidin folgende Pyrimidine: *Oxybenzylmethyloxypyrimidin*, F. 216°, des salzsauren Salzes 217°, des Pikrats 175°, der Monoacetylverb. 170°, deren salzsauren Salzes 188°, deren Pikrates 160°, der Monobenzoylverb. 205—208°, *Oxybenzylphenyloxypyrimidin*, $C_6H_5.CHOH.C\begin{cases}N-C.C_6H_5\\ \quad >CH\\N-C.OH\end{cases}$, F. 218°, *Oxybenzyldimethyloxypyrimidin*, F. 155°, *Oxybenzylmethyläthyloxypyrimidin*, F. 148—152°.

Paul Eberhardt, *Über Imidoäther aus Ortho- und Paraoxäthylbenzonitril.* Das aus o-Phenetidin bereitete *o-Äthoxybenzonitril*, $C_6H_4(OC_2H_5).CN$, ein bei 258° sd. Öl ging bei Behandlung mit HCl in alkoh. Lsg. in den nicht rein dargestellten salzsauren Imidoäther u. in *o-Äthoxybenzamid*, $C_6H_4(OC_2H_5)CONH_2$, über. Das rohe Reaktionsprod. der Einw. von HCl wurde durch alkoh. NH_3 in das salzsaure *o-Äthoxybenzamidin*, $C_6H_4(OC_2H_5).C.NH.NH_2.HCl$, F. 218°, verwandelt, welches durch Acetessigäther in das *o-Äthoxypyrimidin*, $C_6H_4(OC_2H_5).C\begin{cases}N-C.CH_3\\ \quad >CH\\N-C.OH\end{cases}$, F. 146°, übergeführt wurde.

Das aus p-Phenetidin erhaltene *Nitril* hat F. 69° u. K. 258° u. giebt mit HCl u. A. den *salzsauren p-Äthoxybenzimidoäther*, $C_6H_4(OC_2H_5).C.NH.NH.OC_2H_5.HCl$, welcher sich zu Chloralkyl u. *p-Äthoxybenzamid* zersetzte u. durch alkoh. NH_3 in das salzsaure *p-Äthoxybenzamidin*, F. 260°, übergeführt wurde. Aus letzterem entsteht durch Acetessigäther das *p-Äthoxyphenylmethyloxypyrimidin*, F. 204°, durch Methylacetessigäther das *p-Äthoxyphenyldimethyloxypyrimidin*:

$$C_6H_4(OC_2H_5)C.\begin{cases}N-C.CH_3\\ \quad >C.CH_3,\\N-C.OH\end{cases}$$

F. 216°, durch Äthylacetessigester das *p-Äthoxyphenylmethyläthyloxypyrimidin*, F. 194°, durch Benzylacetessigäther das *Methylbenzylderivat*, F. 242°, durch Acetylmalonsäureäther unter Abspaltung von CO_2 dasselbe Pyrimidin wie durch Acetessigäther, durch Benzoylessigäther das *p-Äthoxyphenylphenyloxypyrimidin*:

$$C_6H_4(OC_2H_5).C\begin{cases}N-C.C_6H_5\\ \quad >CH,\\N-C.OH\end{cases}$$

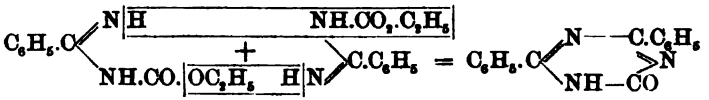
F. 274°, durch Oxalessigäther aber das Amidinsalz der *Äthoxyphenyloxypyrimidincarbonsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5).C\begin{cases}N-C.CO_2H\\ \quad >CH\\N-C.NH\end{cases}$, F. 280°, aus welchem durch Lösen in Natronlauge u. Ausfällen mit HCl die bei 248° unter Zers. schm. freie Carbonsäure gewonnen wird. (B. **23.** 2942—56. Berlin. Tierärztl. Hochschule.) BODLÄNDER.

A. Pinner, *Über die Umwandlung der Nitrile in Imidoäther.* Die Rk., wonach jedes Nitril, mit der äquivalenten Menge A. gemischt, beim Einleiten von Salzsäuregas das salzsaure Salz des entsprechenden Imidoäthers giebt:

$$RCN + R'OH + HCl = RC\langle^{NH}_{OR'}\rangle . HCl,$$

gelingt nicht bei den Nitrilen aus m-Xylidin u. α-Naphtoësäure, u. bei dem Nitril der Homophtalsäure beteiligt sich nur eine der beiden Cyangruppen an derselben. In allen Fällen ist ein zum Cyan in der Orthostellung befindliches C-Atom nicht mit Wasserstoff, sondern mit Kohlenstoff verbunden. Die Vermutung, daſs hierin der Grund des Ausbleibens der Rk. liegt, bestätigte sich durch Verss. mit o-Cyantoluol u. Cyan-p-xylol; dieselben gaben keinen Imidoäther, während das zum Vergleiche ebenso behandelte p-Cyantoluol leicht in einen solchen übergeführt wird. (B. **23**. 2917—19. Berlin. Tierärztl. Hochschule.) BODLÄNDER.

A. Pinner, *Diphenyloxykyanidin.* Das früher (**90**. I. 476) aus Acetylmalonsäureäther u. Benzamidin erhaltene Diphenyloxykyanidin entsteht auch bei der Einw. von Chlorkohlenoxyd u. von Chlorkohlensäureäther auf Benzamidin; im letzteren Falle bildet sich zunächst *Benzamidinurethan*, $C_6H_5.C\langle^{NH}_{NH.CO.C_2H_5}$, F. 57—58°. Bei Erhitzung über den F. beginnt es, sich bei 150° zu zers., indem sich zwei Moleküle unter Abspaltung von A. u. Urethan kondensieren:

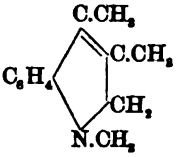
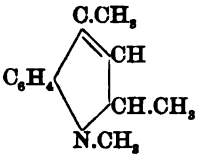
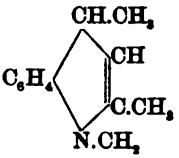


$$+ NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_6O.$$

Bei Einw. von Chlorkohlenoxyd entsteht zunächst *Dibenzamidylharnstoff*, F. 229°, der leicht unter Abspaltung von NH_3 in Diphenyloxykyanidin übergeht. Bei Behandlung von Capronamidin, $C_6H_{11}.C\langle^{NH}_{NH_2}$, mit Chlorkohlenoxyd entsteht kein Oxykyanidin, sondern Dicapronamidinbiuret: $C_6H_{11}\langle^{NH}_{NH}.CO.NH.CO.NH\rangle^{NH}C_6H_{11}$, F. 236°. (B. **23**. 2919—22. Berlin. Tierärztl. Hochschule.) BODLÄNDER.

Emil Fischer u. **Jakob Meyer**, *Methylierung der Indole.* Durch Einw. von Jodalkylen auf Indole entstehen Basen vom Charakter der Chinolinreihe, von welchen früher (**88**. 39) das Dimethyldihydrochinolin als Reaktionsprod. von Methylketol u. Jodmethyl beschrieben wurde. Nach Vff. besitzt aber diese Base die empirische Formel $C_{12}H_{15}N$, entsteht nach der Gleichung: $C_9H_9N + 3JCH_3 = C_{12}H_{15}N + 3HJ$ u. ist *Trimethyldihydrochinolin.* Dieselbe Base wird aus Pr 2.3-Dimethylindol, aus Skatol, u. nach HABERLAND aus Pr 1ⁿ-Methylindol mittels Jodmethyl gewonnen. Dieselbe liefert mit farblosem, gasförmigem HJ das Salz $C_{12}H_{15}N.JH$ (F. 253° unter Zers.), wird zu *Trimethyltetrahydrochinolin* (früher als Dimethyltetrahydrochinolin beschrieben), $C_{12}H_{17}N$ reduziert, welch' letzteres das Jodmethylat, $C_{12}H_{17}N.CH_3J$ (Zers. bei 250—251°), ein quaternäres Ammoniumjodid, ergiebt. Hinsichtlich der Konstitution des Trimethyldihydrochinolins ist zu berücksichtigen: a. Die Base ist wahrscheinlich ein Dihydrochinolinderiv. b. Sie enthält ein Methyl am Stickstoff (s. o. quaternäres Ammoniumjodid). c. Zwei Methylgruppen befinden sich am Kohlenstoff des Pyridinringes (Entstehung aus Pr 2.3-Dimethylindol).

Die Stellung dieser beiden Methyle ist aber noch unbestimmt, u. ergeben sich daher für die Base folgende drei Formeln:

Zur Entscheidung zwischen diesen stellten Vff. aus den bekannten $\alpha\gamma$- u. $\beta\gamma$-Dimethylchinolinen die Trimethyltetrachinoline dar, fanden aber die letzteren von der oben beschriebenen Verb. verschieden, so daſs zur Lsg. der Frage weitere Verss. notwendig sind. Das quaternäre Ammoniumjodid, $C_{12}H_{17}N.CH_3J$, welches von $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin ausgehend gewonnen wurde, schm. bei 215° u. das von der $\beta\gamma$-Verb. stammende bei 205°. In Übereinstimmung mit den Vff. fanden auch ZATTI und FERRATINI, daſs die Base aus Methylketol eine Trimethylverb. sei. (B. **23**. 2628—34. 15/9. [4/8.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Wyroubоff, *Die Krystallform der beiden Naphtole. Mit einer Tafel.* Ältere Angaben von GROTH (1870) und LIWEH (1886) teils ergänzend, teils korrigierend, giebt der Vf. folgende Elemente:

Naphtol α: rhombisch mit $a:b:c = 0{,}6128:1:0{,}4227$;

Naphtol β: monoklin mit $a:b:c = 1{,}362:1:1{,}7220$; $ac = 78°24'$.

(BMfr. **13**. 73—76. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

A. G. Ekstrand, *Naphtoësäuren.* Um in die β-Naphtoësäure eine Nitrogruppe einzuführen, hat Vf. das gleiche Verfahren eingeschlagen, wie für die α-Naphtoësäure (vgl. **87**. 795). Die Nitrierung verläuft hier in mehreren Beziehungen anders als bei der α-Naphtoësäure, was darauf hindeutet, daſs die Carboxylgruppe in der β-Naphtoësäure ungleich fester gebunden ist, als in der α-Säure. Die Trennung der entstandenen isomeren Nitro-β-naphtoësäuren bot zwar groſse Schwierigkeiten, führte aber zu den folgenden Verbb.:

Mononitro-β-naphtoësäure vom F. 293°, wl. auch in sd. A., krystallisiert in langen, gelblichen Nadeln. Der Äthyläther schm. bei 111°, das Na-Salz, $C_{10}H_6NO_3CO_2Na + 2H_2O$, bildet goldgelbe, glänzende Tafeln, ll. in h., wl. in k. W. u. daher zur Reinigung der Säure sehr geeignet. Wenn die Säure dagegen mit gröſseren Mengen ihrer Isomeren vorkommt, versagt diese Trennungsmethode ihren Dienst, weil das Gemisch der Na-Salze ll. ist. Das Ba-Salz, $(C_{10}H_6NO_3CO_2)_2Ba + 4H_2O$, swl. auch in h. W. Ein saures Salz, wie es GRAEFF (B. **16**. 2253) erhalten, konnte Vf. nicht in faſsbarer Menge darstellen. Das Ca-Salz, $(C_{10}H_6NO_3CO_2)_2Ca + 3^1/_2H_2O$, l. sich in 930 Tln. k. W.

Um womöglich zu entscheiden, ob in der vorliegenden Nitro-β-naphtoësäure die Nitro- u. Carboxylgruppe in demselben Benzolkern stehen, hat Vf. die Säure in stark alk. Lsg. mit Kaliumpermanganat oxydiert. Das Oxydationsprodukt war entweder Trimellithsäure oder Oxyphtalsäure. Wie man dasselbe aber auch auffassen mag, immer liegt die Annahme am nächsten, daſs die Nitro- u. Carboxylgruppe verschiedenen Benzolkernen angehören. Zwischen den Derivaten der α- u. β-Naphtoësäure tritt bei der Oxydation noch insofern ein Unterschied hervor, als bei der β-Naphtoësäure der die Carboxylgruppe enthaltende Benzolkern vorzugsweise intakt bleibt, was bei der α-Naphtoësäure nicht der Fall zu sein scheint. Während ferner die beiden bekannten Mononitro-α-naphtoësäuren beim Erhitzen mit Salpetersäure ihre Carboxylgruppe leicht gegen eine Nitrogruppe austauschen, ist das Gleiche bei der Nitro-β-säure nicht der Fall. Die gleich anzuführende Amidosäure giebt beim Erhitzen mit Baryt α-Naphtylamin, es muſs daraus geschlossen werden, daſs die Nitrogruppe in der β-Säure eine α-Stellung einnimmt.

Amido-β-naphtoësäure vom F. 232° wurde durch Reduktion der Nitrosäure mit

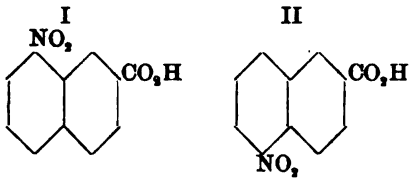
Ferrosulfat erhalten, kleine violett gefärbte, glänzende, Schuppen, $C_{10}H_6NH_2CO_2H$. Das Kochsalz, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 4H_2O$, ist ll. u. bildet grauviolette Nadeln. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6NH_2CO_2H.HCl$, bildet ebenfalls violett gefärbte Nadeln, das Nitrat, $C_{10}H_6NH_2CO_2H.HNO_3$, bildet bräunliche u. das Sulfat, $(C_{10}H_6NH_2CO_2H)_2H_2SO_4$, fast farblose Nadeln durch Behandlung der Amidosäure mit Essigsäureanhydrid erhält man die *Monoacetylamido-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6NHC_2H_3OCO_2H$, welche bei 291° schm. Ein Vers., diese Säure zu nitrieren, gab kein bestimmtes Resultat. Bei Einw. von Chlor auf die Amido-β-naphtoësäure erhält man das *Dichlorid der Trichloroxy-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_3Cl_5OHCO_2H$, in schwach rotgelben Nadeln, welche bei 238° schm. Bei anderen, etwas abgeänderten Chlorierungsversuchen wurden Prodd. mit geringerem Cl-Gehalte erhalten, die indes nicht ganz einheitlich waren. Ein daraus dargestelltes Kalksalz besafs die Zus. $(C_{10}H_3Cl_3OHCO_2)_2Ca + 5H_2O$ u. ist als Kalksalz der Trichloroxy-β-naphtoësäure zu bezeichnen. Neben diesen Prodd. wurde wahrscheinlich noch gebildet Dichlornaphtochinon-β-carbonsäure, $C_{10}H_3Cl_2O_2CO_2H$, die bei 220° schm. u. ein bei 277° schm. Prod.

Dinitro-β-naphtoësäure vom F. 248° wurde durch Erwärmen der Mononitrosäure vom F. 293° mit roter rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lsg. erhalten. Hellgelbe Prismen, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$. Der Äthyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$, schm. bei 165°. Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2NH_4 + H_2O$, harte, gelblichweifse Nadeln. Das Natriumsalz mit 4 Mol. Krystallwasser, feine weifse, zu Ballen vereinigte Nadeln. Das Ba-Salz, $[C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 8H_2O$, und das Ca-Salz mit $5H_2O$ farbl. Nadeln.

Diimido-β-naphtoësäure. Dieselbe wurde erhalten durch Reduktion der vorigen Säure mittels Schwefelwasserstoff. Letzterer reduziert die Dinitro-β-säure weit langsamer als die entsprechende Dinitro-α-säure. Diimido-β-säure, $C_{10}H_5(NH)_2CO_2H$, wurde nicht ganz rein erhalten u. scheint durch wiederholtes Kochen mit W. u. A. in die Oximido-β-naphtoësäure, $CO_2HC_{10}H_5<\overset{NH}{O}$, überzugehen. Die Diimidosäure wird von Alkalien u. Alkalicarbonaten mit braunvioletter Farbe gelöst, krystallisierende Salze konnten aber nicht erhalten werden.

Diamido-β-naphtoësäure wurde erhalten durch Reduktion der Dinitrosäure vom F. 248° mit Ferrosulfat. Die Säure hat die Zus. $C_{10}H_5(NH_2)_2CO_2H$ u. bildet grüngelbe, bei 202° schm. Nadeln. Das Monochlorhydrat, $CO_2HC_{10}H_5(NH_2)_2HCl$, bildet flimmernde Blättchen, ein Dichlorhydrat scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht existieren zu können. Für die Reindarst. der Diamidosäure eignet sich das Chlorhydrat wegen seiner Schwerlöslichkeit sehr gut.

Mononitro-β-naphtoësäure vom F. 288°. Dieselbe wird neben der oben erwähnten Säure vom F. 293° erhalten, sie bildet feine, weifsgelbe Nädelchen u. ist in A. löslicher, als die Säure F. 293°. Der Äthyläther krystallisiert in langen, rhombischen Blättchen u. schm. bei 121°. Das Ammonsalz ist bei gewöhnlicher Temperatur wl., das Na-Salz, $C_{10}H_6NO_2CO_2Na + 2H_2O$, bildet grünlichgelbe, sll. Nadeln, das Ba-Salz mit $8H_2O$ u. das Ca-Salz mit $4^1/_2H_2O$ sind in k. W. wl. Um die relative Stellung der Nitro- u. Carboxylgruppe dieser Nitro-β-säure zu erfahren, wurde dieselbe ebenfalls in alkal. Lsg. mit Permanganat oxydiert. Das erhaltene Oxydationsprod. bestand wahrscheinlich aus Trimellithsäure, der aber eine Nitrosäure, möglicherweise Nitrophtalsäure beigemischt war. Durch die Bildung von Trimellithsäure ist erwiesen, dafs die Nitro- u. Carboxylgruppen in verschiedenen Kernen stehen, die Nitro-β-naphtoësäure somit heteronuclear ist. Die Nitrogruppe der Nitro-β-säure vom F. 288° nimmt eine α-Stellung ein, auch in der isomeren Säure vom F. 293° nimmt die Nitrogruppe eine α-Stelle ein, u. die beiden Säuren haben die sehr ähnliche Konstitution I u. II.



Welche von den beiden Säuren der einen oder der anderen Formel entspricht, wird sich durch den Vers. wahrscheinlich nicht leicht bestimmen lassen.

Amido-β-naphtoësäure vom F. 219°, erhalten aus der Säure F. 288° durch Reduktion mit Ferrosulfat bildet fast farblose Nadeln, die sich weniger leicht violett färben, als die isomere Verb. Das Ca-Salz, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 4H_2O$, bildet sll., braunrote Tafeln. Das Chlorhydrat, Sulfat u. Nitrat sind violett u. lösen sich mit kirschroter Farbe.

Monoacetyl-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6NH.C_2H_3O.CO_2H$, schm. bei 258°. Die Amido-β-Säure vom F. 219° wird ungleich leichter von Essigsäureanhydrid angegriffen, als die isomere Säure vom F. 232°. Durch Erhitzen der Amidosäure mit einem grofsen Überschusse von Essigsäureanhydrid entsteht die *Diacetylamido-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6N(C_2H_3O)_2CO_2H$, welche bei 181° schm. Durch Nitrierung der obigen Monacetamidosäure erhält man die *Nitroacetamido-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_5NO_2NH.C_2H_3O.CO_2H$, welche bei 270° schm.

Bei Einw. von Chlor auf die Amido-β-säure vom F. 219° bildet sich wie bei der isomeren Säure ein Dichlorid, u. zwar das Dichlorid einer Dichloroxy-β-naphtoësäure. Offenbar verläuft die Rk. in folgender Weise:

$$C_{10}H_6NH_2.CO_2H + H_2O + 6Cl = C_{10}H_4Cl_4OHCO_2H + NH_4Cl + HCl.$$

In Anbetracht der ähnlichen Konstitution der beiden Amidosäuren wäre zu erwarten, dafs beim Chlorieren unter denselben Bedingungen dieselben Chlorierungsstufen entstünden. Dem ist indes ohne sichtbaren Grund nicht so.

Dinitro-β-naphtoësäure vom F. 226° wird erhalten durch Erwärmen der Mononitrosäure vom F. 288° mit rauchender Salpetersäure. Der Äthyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2.CO_2C_2H_5$, schm. bei 141°. Das Ammoniumsalz krystallisiert mit 1, das Ba-Salz mit 6 u. das Ca-Salz mit 4 Mol. H_2O. Durch Reduktion der Dinitrosäure mit H_2S entsteht die *Nitroamido-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_5NO_2NH_2.CO_2H$, F. 235°, welche das Chlorhydrat, $C_{10}H_5NO_2.NH_2.CO_2H.HCl$, bildet. Durch Reduktion der Dinitrosäure mit Ferrosulfat bildet sich *Diamido-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(NH_2)_2CO_2H$, welche bei 230° schm. u. von welcher ein Ca-Salz mit $4^1/_2$ H_2O u. ein Dichlorhydrat beschrieben wird. Ein Monochlorhydrat wurde nicht erhalten, also umgekehrt wie bei der Diamido-β-säure aus Dinitrosäure, F. 248°.

Mononitro-β-naphtoësäure vom F. 285°, das letzte Isomere, unterscheidet sich kaum merkbar von der bei 288° schm. Verb. Dagegen schm. ihr Äthyläther bei 75°, während der Äther der anderen Säure, wie oben bemerkt, bei 121° schm. (Jpr. **42**. 273—304. 10/9.) SACHSSE.

A. Ladenburg, *Über zwei β-Pikoline, die Konstitution des Pyridins u. des Benzols.* Vf. stellte (in Gemeinschaft mit SCHWARZ u. ADAM) die beiden β-Pikoline sowohl aus Glycerin wie aus Strychnin dar und fanden im allgemeinen die Angaben von HESEKIEL, STÖHR u. BACHÉR bestätigt. Die Ausbeute an β-Pikolin (K. 141,5—142°) aus Glycerin wurde bei Anwendung phosphorsauren Ammoniaks statt Acetamids erheblich gesteigert, während bei dem β'-Pikolin (K. 149,5°) aus Strychnin die Ausbeute gering blieb. Dafs beide Pikoline nicht identisch, sondern isomer sind, zeigt sich nicht nur an ihren KK. u. an den F.-Differenzen der Salze (Quecksilberdoppelsalze, F. 145—146°, resp. 139—140°), sondern auch an folgenden Thatsachen: 1. β-Picolin (aus Glycerin) ist in W. in jedem Verhältnisse löslich, während β'-Pikolin (aus Strychnin) in W. sehr wl. ist. 2. Die Platindoppelsalze der beiden Basen gehen beim Kochen mit W. in verschiedene Platinsalze über: a. aus β-Pikolin: $(C_6H_7N)_2PtCl_4$ (F. 240 bis

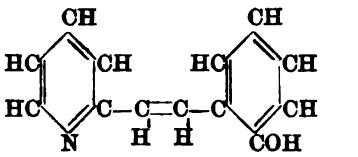
241°, glänzend rotgelb); b. aus β-Pikolin: $(C_6H_7N)_2PtCl_4$ (F. 256—258°, matt grüngelb). — Hieraus ergeben sich folgende Konsequenzen: 1. Es müssen zwei Nikotinsäuren existieren (noch nachzuweisen); 2. Die β-Pipekoline müssen identisch sein (noch nachzuweisen). 3. Es müssen auch zwei α-Pikoline u. zwei Pikolinsäuren existieren. Hierfür findet sich Bestätigung in WEIDEL's (B. **12**. 2008) α-Pikolin (K. 133,9°) und dem von Vf. u. LANGE (**88**. 1180) gewonnenen α-Pikolin (K. 129°); ferner zeigen sich krystallographische Verschiedenheiten der von WEIDEL-DITSCHEINER beschriebenen zwei Pikolinplatinsalze und der vom Vf. erhaltenen; auch OSTWALD betrachtet die Pikolinsäure auf grund der Bestimmungen über ihre Leitungsfähigkeit als ein Gemenge. 4. Mit der Existenz zweier isomerer α-Pikoline, welche durch eine erneute Unters. festgestellt werden soll, sind fünf isomere Monosubstitutionsprodd. des Pyridins bekannt u. somit für dieses die KÖRNER-DEWAR'sche Formel bewiesen. 5. Aus dieser Auffassung der Pyridinformel folgt, falls der Begriff VALENZ ein allgemeiner ist, d. h. wenn seine Bedeutung nicht von Element zu Element eine andere wird, dafs das KEKULÉ'sche Sechseck für das Benzol fünf isomere Bisubstitutionsprodd. fordert. Hierdurch ist die Prismenformel die einzige, welche den Gesetzmäfsigkeiten der Substitution, wie sie von KEKULÉ aufgestellt und vom Vf. bewiesen wurden, Rechnung trägt. Da diese Formel aber nicht allen Beziehungen des Benzols genügt, so mufs man neben dem Prisma auch das Sechseck gebrauchen. (B. **23**. 2688—93. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Klein, *Über α-Pikolylfurylalkin und α-Pipekolylfurylalkin.* Gleiche Teile α-Pikolin u. Furfurol verbinden sich beim Erhitzen (140—150°, 8—9 Stdn., in Röhren) mit dem halben Gewichte W. direkt ohne Wasserabspaltung zu *α-Pikolylfurylalkin*: (F. 41—43°, gelbliche, krystallinische, an der Luft sich bräunende Masse, charakteristischer Geruch, ll. in A., Ä., Chlf., fast unl. in W.) nach der Gleichung: $C_5H_4NCH_3 + C_4H_3O.COH = C_5H_4NCH_2.CHOH.C_4H_3O$ (Methode von LADENBURG). Derivate: 1. *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$ (F. 160—162° unter Zers., bräunlich gelbe Krystallbüschel), 2. *Quecksilberdoppelsalz*, $C_{11}H_{11}NO_2HClHgCl_2$ (F. 147—150°, irisierende Nadeln), 3. *Jodkadmiumdoppelsalz* (gelbrote, federförmig gezeichnete Blättchen). 4. *Pikrat*, $C_{11}H_{11}NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 157—160°, gelbe Nadeln). 5. *Benzoylpikolylfurylalkin*, $C_{11}H_{10}C_6H_5.CO.NO_2$ (F. 47—49°, bräunliche Krystallbüschel), mittels Benzoësäureanhydrid; dessen Salze: a. Platindoppelsalz (F. 140—145° unter Zers., braune Nadeln), b. Quecksilberdoppelsalz, hellgelbe Nadeln. 6. *Acetylpikolylfurylalkin* (dunkelbraunes Öl), erhalten mittels Acetylchlorid. Salz dieses Esters: a. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{10}C_2H_3ONO_2HCl)_2PtCl_4$ (F. 163—165°, bräunliche Nadeln), b. Quecksilberdoppelsalz (F. 152—155° unter Zers., gelbliche Nadeln). 7. *α-Pipekolylfurylalkin*: (K. 118—123° bei 15 mm, 248—251° bei gewöhnlichem Drucke, gelbliches Öl, piperidinähnlicher Geruch), erhalten durch Reduktion von α-Pikolylfurylalkin mittels Natrium und absol. A. (LADENBURG) nach der Gleichung: $C_5H_4N.CH_2.CHOH.C_4H_3O + 6H = C_5H_9(CH_2.CHOH.C_4H_3O)NH$. (B. **23**. 2693—96. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Laborat.) WACHTER.

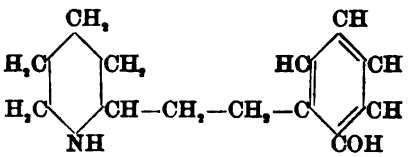
F. Butter, *Über das Oxy-α-stilbazol und einige Derivate.* Beim Erhitzen von Pikolin (10 g) mit Salicylaldehyd (13 g) u. W. (7 g) in Röhren auf 140° erfolgt die

Kondensation zu *Oxy-α-stilbazol I*, $C_5H_4N.CH{=}CH.C_6H_4OH$ (F. 132°, nahezu weiße Krystalle, wl. in h. W., unl. in sd. W., ll. in A., Ä., Rk. neutral), von welchem Vf. folgende Derivv. darstellte: 1. *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ (F. 187—188° unter Zers., rotbraune, matte Nadeln. 2. *Quecksilberdoppelsalz*, $(C_{13}H_{11}NOHCl)HgCl_2$ (F. 167—170°, hellgelbe Nadeln). 3. *Äthyloxy-α-stilbazol* (ein dickes, gelbes Öl), dargestellt durch Erhitzen (4 Stdn., Wasserbad), von Oxy-α-stilbazol (3 g) in wss. Lsg. mit Natron (0,7 g) u. Jodäthyl (2,3 g). Das Platinsalz desselben hat die Zus. $(C_5H_4N.CH{=}CH.C_6H_4.OC_2H_5HCl)_2PtCl_4$ (F. 181—183°, rotgelb, krystallinisch), das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{15}NOCl)_2HgCl_2$ (F. 91—92°, hellgelbe Nadeln). 4. *Jodäthyladditionsprodukt von Äthyloxy-α-stilbazol*, $C_5H_4.N.CH{=}CH.C_6H_4.OC_2H_5.C_2H_5J$ (F. 217,5°, goldgelbe, durchscheinende Krystalle aus h., verd. A.), erhalten durch Anwendung der doppelten Menge Jodäthyl wie bei dem vorigen Körper (3). 5. *Oxy-α-stilbazoldibromid*, $C_5H_4.N.CHBr.CHBr.C_6H_4OH$ (zuerst ölförmig, dann gelbe Krystallflocken). 6. *Oxy-α-stilbazolin II*, $C_5H_9.NH.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$ (F. 93—94°, weiße, baumartige Krystallgruppierungen), erhalten aus Oxy-α-stilbazol durch Reduktion mittels Natrium u. absoluten A.

I



II

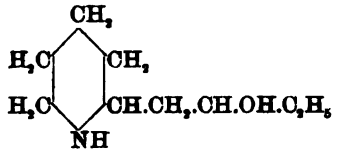


(B. **23**. 2697—2700. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Matzdorff, *Über α-Pikolyläthylalkin und einige seiner Derivate.* Beim Erhitzen (160—170°, 10 Stdn.) von Propionaldehyd (1 Mol.) u. α-Pikolin (1 Mol.) bei Ggw. von W. (etwas mehr als die Hälfte des Pikolins) erhält man nach der Gleichung:

$$C_5H_4.N.CH_3 + C_2H_5.COH = C_5H_4.N.CH_2.CHOH.C_2H_5$$

α-Pikolyläthylalkin (K. 125—127° bei 18 mm, farbloses, an der Luft gelb werdendes Öl, ll. in W., A., Chlf., wl. in Ä., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen) (Methode von LADENBURG). Die Base liefert: 1. Das *Platindoppelsalz* $(C_9H_{13}.NOHCl)_2PtCl_4$ (F. 154° unter Zers., würfelähnliche Krystalle). 2. Das *Golddoppelsalz* $C_9H_{13}NOHCl.AuCl_3$ (F. 97,5—99°, Nadeln). 3. *Crotylpyridin*, $C_5H_4.N.CH{=}CH.C_2H_5$ (K. 147—149° bei 75 mm, farblose, leicht bewegliche Fl. von starkem Conyringeruche, fast unl. in W., ll. in Chlf., A., Ä.), erhalten durch Wasserabspaltung, am besten durch Erhitzen (160—170°, 4 Stdn., geschlossenes Rohr) von Pikolyläthylalkin (1 Tl.) mit konz. HCl (3—4 Tle.). Derivate: a. Platindoppelsalz (F. 140°, Nadeln u. Tafeln); b. Golddoppelsalz, $(C_9H_{11}.NHCl.AuCl_3$ (F. 127,5—130°, Nädelchen). 4. *α-Pipekolyläthylalkin:*



(K. 242—243°, farblose Fl., ll. in W., A., Ä.), erhalten nach der LADENBURG'schen Methode durch Reduktion des α-Pikolyläthylalkins mit Natrium u. absolutem A. bei Siedehitze. Verss., das Crotylpyridin nach der LADENBURG'schen Methode zu reduzieren, um zu einem Homoconiin zu gelangen, sind im Gange. Schließlich sei erwähnt, daß das von LADENBURG dargestellte α-Pikolylmethylalkin (**89**. II. 987) nach Vf. in Prismen (F. 32°, K. 113,5° bei 13 mm) krystallisiert. (B. **23**. 2709—13. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Lab.) WACHTER.

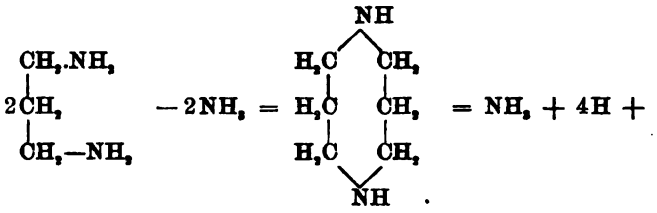
A. Schuftan, *Über m-Nitro-α-stilbazol, seine Reduktionsprodukte, und über Anisilidenpyridylalkin.* m-Nitrobenzaldehyd wirkt auf Pikolin unter Bildung von

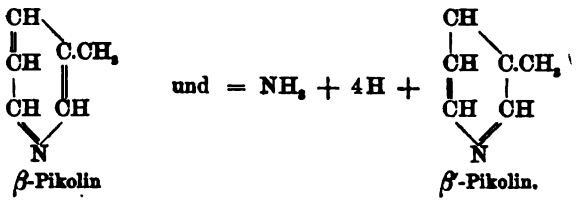
m-Nitro-α-stilbazol, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.C_5H_4N$ (F. 120°, fast reine, weiſse, atlasglänzende Blättchen aus verd. A., fast unl. in k. W., sehr wl. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., CS_2, Lösung neutral). Diese Base liefert: a. das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.C_5H_4NHCl]_2PtCl_4$ (F. 240° unter Zers., gelbe Nädelchen); b. das *Quecksilberdoppelsalz* $HgCl_2.C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.C_5H_4N.HCl$ (F. 211° unter Zers., gelbliche Nädelchen); c. ein *Pikrat* (goldgelbe Blättchen, l. in A.); d. ein Bromadditionsprod., enthaltend 2 At. Br (F. 145°, weiſse Nadeln). m-Nitro-α-stilbazol besitzt demnach (Verhalten gegen Brom) eine Doppelbindung in der Seitenkette, welche bei der Bild. unter Austritt von 1 Mol. W. entsteht. Durch Eisen u. Salzsäure wird die Base zu *m-Amido-α-stilbazol*, $2(C_6H_4NH_2.CH{=}CH.C_5H_4N) + H_2O$ (F. 85°, gelbliche Nadeln, zweisäurig, l. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Rk. der Lsg. alkal.) reduziert, welches ein in Nadeln krystallisierendes Quecksilberdoppelsalz, ferner das Platindoppelsalz $PtCl_4[C_6H_4(NH_2)CH{=}CH.C_5H_4N.2HCl] + H_2O$ (rötliche, gelbe Nadeln) u. durch Addition von zwei Atomen Br ein Bromprod. (weiſse Nadeln) liefert. Natrium u. absol. A. reduziert die ursprüngliche Base zu *m-Amido-α-stilbazolin*, $C_6H_4(NH_2)CH_2.CH_2.C_5H_{10}N$ (K. 200—205° bei 25 mm, dickflüssiges, gelbes Öl, stark alkal., intensiver Geruch nach Piperidin, l. in h. W., A., Ä., Chlf.) unter Lsg. der doppelten Bindung u. Reduktion des Pyridinkernes. Das Platindoppelsalz dieser Verb. krystallisiert in gelben Blättchen. Ein Molekül Anisaldehyd kondensiert sich mit 1 Mol. Pikolin unter Austritt von einem Molekül W. zu *Anisilidenpyridylalkin*, $C_6H_4(OCH_3)CH{=}CH.C_5H_4N$ (F. 97°, weiſse, seideglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, l. in h. W., ll. in Ä., Chlf.), dessen *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(OCH_3)CH{=}CH.C_5H_4NHCl]_2PtCl_4$ (F. 184°) in gelben Blättchen krystallisiert. (B. **23**. 2716—19. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Gotthold Prausnitz, *Über das Methyläthylpyridylalkin*, $C_5H_3N.CH_2CH_2OHC_2H_5$. Nach LADENBURG (**89**. II. 987) verbinden sich Aldehyde direkt, ohne Wasserabspaltung, mit α-substituierten Pyridinbasen, welche Rk. nach Vf. bei der Einw. von Formaldehyd auf Collidine in analoger Weise eintritt. Verf. erhitzte 8 g Aldehydcollidin (Aldehydin), $CH_3.C_5H_3NC_2H_5$, mit 6 g Formaldehyd u. 4 Natronlsg. (1½%ig) in Röhren 10—12 Stunden auf 160—170°, destillierte hierauf mit Wasserdämpfen u. erhielt aus dem Rückstande mittels Chlf. das *Methyläthylpyridylalkin*, $C_9H_{13}NO$ (K. 147—149° bei 18 mm, ll. in W. und A., wl. in Ä., D. 1,066, schwach gelbe Fl.). Salze: a) *Platinsalz*, $(C_9H_{13}NO)_2PtCl_6H_2$ (F. 159° unter Aufschäumen, rote, würfelförmige Krystalle); b) *Goldsalz*, gelbe Blättchen; c) *Pikrat*, säulenförmige Krystalle. (B. **23**. 2725—26. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Ladenburg u. **J. Sieber**, *Über Trimethylenimin und eine neue Synthese der β-Picoline*. Zur Darst. des bisher unbekannten Trimethylenimins unterwarfen Verff. Trimethylendiaminchlorhydrat (erhalten nach E. FISCHER u. KOCH aus Trimethylenbromid und alkoh. Ammoniak, B. **17**. 1799) der trockenen Destillation. Die Prodd. wurden mit salzsäurehaltigem W. aufgenommen, das Filtrat bis zur Krystallisation eingedampft, wobei sich *Salmiak* ausschied. Nach Entfernung des letzteren wurde das Filtrat mit konz. Natronlauge destilliert, schliefslich die Basen durch festes Kali ausgeschieden und fraktioniert. Erhalten: 1. *Trimethylenimin* (K. 66—70°, piperidinähnlicher, ammoniakalischer Geruch, mischbar mit W. u. A., sehr hygroskopisch, an feuchter Luft Nebel bildend). Derivate: a) *Trimethylenimindoppelsalze*: α) mit Wismutjodid: $(C_3H_7NHJ)_2.2BiJ_3$ (roter krystallinischer Nd., resp. sternförmig gruppierte Nadeln aus überschüssiger Jodwismutkalium-Jodkaliumlsg.), erhalten durch Fällung des Chlorhydrates mit verdünnter Jodkalium-Jodwismutlsg.), β) mit Platinchlorid: $(C_3H_7NHCl)_2PtCl_4$ (F. 196°, gelbe Nadeln). 2. *β-Pikolin* (K. 140—143°), identisch mit dem von HESEKIEL (B. **18**. 3091) aus Glycerin gewonnenen β-Pikolin. Dasselbe liefert das *Quecksilberdoppelsalz* $C_3H_7NHCl.2HgCl_2$ (F. 141—142°, weiſse Nadeln,

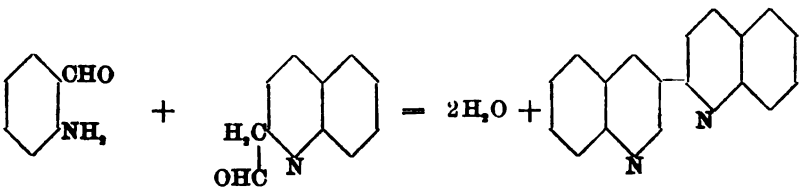
das *Platindoppelsalz* $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ (F. 197—198°, charakteristische, vierseitige, monokline Tafeln) und wird durch Permanganatlsg. zu Nikotinsäure (F. 228°, l. in A.) oxydiert. 3. *β-Pikolin* (K. 148—151°), dessen Eigenschaften u. Salze für das β-Pikolin aus Strychnin sprechen. Queksilbersalz (F. 137°), Platinsalz, $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ (F. 194—195°). Durch Oxydation entsteht ebenfalls Nikotinsäure (F. 229°). — Die Rk. verläuft vielleicht so, daſs durch Austritt von NH_3 aus Trimethylendiamin zunächst Ditrimethylendiimin und aus diesem durch weiteren Verlust von NH_3 und Wasserstoff und Wanderung eines Atoms Wasserstoff beide β-Pikoline entstehen:





(B. **23**. 2727—31. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Eugen Carlier u. **Alfred Einhorn**, *Über den Py-1-Chinolylessigsäurealdehyd*, $C_9H_6N.CH_2.CHO$. Durch Einw. von Brom auf Chinolyl-α-milchsäure entsteht der *Dibromchinolylessigsäurealdehyd*, F. 180°, dessen Hydrazon F. 168—169°, u. dessen Aldoxim F. 235—237° besitzt, u. der bei Behandlung mit PCl_5 in *Py-1-ω-Dichloräthylchinolin*, $C_9H_6N.CH_2.CH.Cl_2$, F. 80°, übergeht. Die Chinolin-α-milchsäure zerfällt in essigs. Lsg. durch den galvanischen Strom oder bei Einw. von konz. H_2SO_4 in CO, W. u. *Chinolylacetaldehyd*; aus demselben entsteht bei Einw. von o-Amidobenzaldehyd nach der Gleichung:



Py-α-Py-β-Dichinolyl, F. 175,5°, dessen Goldsalz bei 248°, dessen Platinsalz bei 278° schm., u. dessen Dichlorhydrat mit 4 Mol. W. krystallisiert. In allen diesen u. anderen Eigenschaften stimmt das Dichinolyl mit dem von WEIDEL durch Einw. von Natrium auf Chinolin dargestellten (MCh. **2**. 491) von ihm u. STRACHE als Py-1-Py-1-Dichinolyl angesprochenen Körper (MCh. **7**. 280) überein. Aus dem Chinolylacetaldehyd entsteht bei der Oxydation *Py-1-Chinolylessigsäure*, F. 275°, dessen salzsaures Salz bei 243° schm. Durch Reduktion von Chinolylakrylsäure mit Natriumamalgam wird *Py-1-Chinolylpropionsäure*, F. 115—116°, gebildet, deren Äthylester F. 116° besitzt. Die bei Behandlung von Chinolylakrylsäure mit Brom entstehende *Py-1-Chinolyldibrompropionsäure*, F. 180—181°, geht bei Dest. der alkoh. Lsg. in *Py-1-Chinolyl-*

acetylen über, aus welchem *Py-1-Chinolyldibromäthylen*, $C_9H_6N.CHBr.CH_2Br$, F. 63 bis 64° dargestellt werden kann. Chinolylakrylsäure wird durch Permanganat zu *Py-1-Chinolylglycerinsäure*, F. 113°, oxydiert, deren Äthylester bei 110,5° schmilzt. (B. **23**. 2894—97. Aachen.) BODLÄNDER.

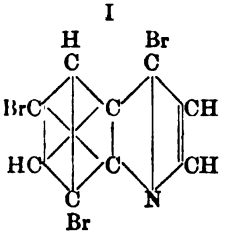
Ad. Claus u. P. Heermann, *Tribromchinoline*. Nachdem in jüngster Zeit eine ganze Anzahl von Tribromderivaten des Chinolins bekannt geworden sind, dürfte ein genügendes Material behufs Ortsbestimmung der darin enthaltenen Bromatome vorliegen. Für das von CLAUS u. WELTER neuerdings (**90**. II. 557) beschriebene Tribromchinolin ist durch seinen genetischen Zusammenhang mit dem p-γ-Dibromchinolin die Stellung zweier Br-Atome festgestellt, u. es konnte sich für das dritte Br-Atom eigentlich nur noch zwischen der Ortho- u. Ana-Stellung handeln. Vff. haben daher, um diese Frage zu entscheiden, zunächst die synthetische Darst. u. das Studium der dazu nötigen beiden Tribromchinoline, nämlich der o-p-γ u. der p-ana-γ-Tribromverb. ausgeführt.

I. *o-p-γ-Tribromchinolin*. Die Synthese dieser Verb. (I) gelingt leicht nach der Methode von CLAUS u. COLLISCHON (B. **19**. 2765) aus dem o-p-Dibromchinolin. Die Verb. bildet schneeweiße Nadeln, welche bei 169—169,5° schm. u. ist in h. A. und Ä. ll., noch leichter in Chlf.; verd. Säuren l. kaum, konz. dagegen leicht, woraus man unbeständige Salze erhalten kann. Eine Verb. mit Jodmethyl bildet das Tribromchinolin nicht. Von wss. Kalilauge wird es nicht angegriffen, alkoh. Kalilsg. entzieht Br, von Oxydationsmitteln wird es schwierig angegriffen. Salpeterschwefelsäure liefert zwei Mononitroderivate, von denen das eine in sd. A. unl., das andere l. ist, letztere schm. bei 194—195°, erstere bei 214—215°.

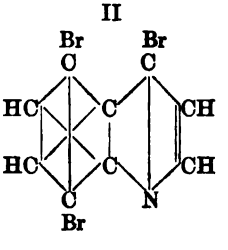
Vergleicht man das aus o-p-Dibromchinolin dargestellte Tribromchinolin mit dem von CLAUS u. WELTER aus dem γ-Bromchinolin dargestellten Tribromprod., so ergiebt sich Identität, womit der sichere Stellungsnachweis für die drei Bromatome erbracht ist, da dasselbe Tribromchinolin einerseits aus der γ-Brom-, andererseits aus der o-p-Dibromverb. sich ableitet.

Wenn durch den N des Chinolins die für H eintretenden Br-Atome in erster Linie in die γ-Stellung, sodann in die p- u. o-Stellung orientiert werden, dann müssen die aus den einfachen Chinolinsulfosäuren, welche die Sulfogruppe in einer dieser Stellen enthalten, durch Einw. von Br in wss. Lsg. entstehenden Tribromchinoline die oben beschriebene o-p-γ-Verb. sein. Für die aus der Chinolin-p- und der Chinolin-o-sulfosäure entstehenden Tribromprodd. haben Vff. dies sicher nachgewiesen durch die Entstehung von o-p-γ-Tribromchinolin vom F. 169—169,5°. Damit stehen betreffs der p-Sulfosäure die früheren Angaben von CLAUS u. KÜTTNER im Einklang, nicht so trifft das aber in bezug auf die Bromierung der o-Sulfosäure zu, da aus ihren Bromierungsprodd. ein Tribromchinolin vom F. 198° isoliert werden konnte. Zur Erklärung ist zu bemerken, daſs bei der von KÜTTNER angewandten Sulfonierungsart des Chinolins stets ein Gemenge von o- u. ana-Sulfosäure entsteht u. daher auch bei der Bromierung ein Gemenge von o-p-γ-Tribromchinolin, F. 169°, mit dem Tribromchinolin LÖSCHE's aus Chinolin-ana-sulfosäure, F. 198°, entstehen muſs.

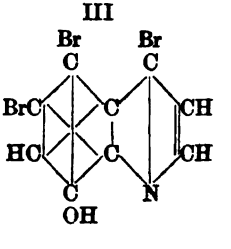
I



II



III



Dafs unter den Prodd. KÜTTNER's neben dem bei 198° schm. Prod. auch noch ein bei 170° schm. vorhanden ist, konnten Vff. an dessen noch vorhandenen Präparaten nachweisen.

II. *o-ana-γ-Tribromchinolin.* Zur Darst. dieser Verb. (II) wurde vom synthetischen o-ana-Dibromchinolin ausgegangen. Im ganz reinen Zustande besitzt das o-ana-γ-Tribromchinolin den F. 168—168,5°. Indes konnte es so nur aus dem Platindoppelsalze durch Zers. desselben erhalten werden. Charakteristisch für diese Verb. ist ihre äufserst geringe Krystallisationsfähigkeit. Sie sublimiert weit leichter, als die isomeren Verbb., bildet aber auch hierbei nicht immer schöne grofse Nadeln. Die basischen Eigenschaften der Substanz sind beschränkt, u. Salze entstehen nur mit konz. Säuren. Auch das schön krystallisierende Doppelsalz $(C_9H_4Br_3N.HCl)_2PtCl_4$ erleidet beim Zusammentreffen mit W. oder A. Zers. Ein Jodmethylat besteht nicht. Gegen Kalilauge ist das Tribromchinolin ungemein beständig. Rauchende Salpetersäure wirkt nicht ein, mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Mononitroderivate, von denen das eine bei 197° schm., in A. l., das andere bei 157° schm. u. in A. fast unl. ist. Beide Nitrotribromchinoline zeichnen sich durch eine auffallend geringe Krystallisationsfähigkeit aus u. unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den ihnen isomeren Nitroderivaten des o-p-γ-Tribromchinolins.

III. *o-Oxy-p-ana-γ-tribromchinolin.* In der Unters. von CLAUS u. POSSELT (**90**. I. 321) über die o-Oxychinolin-ana-sulfosäure ist als Prod. der Einw. von Phosphorbromid ein Tribromchinolin vom F. 168° angegeben. Die eingehende Unters. hat indes ergeben, dafs hier nicht ein Tribromchinolin, sondern ein Oxytribromchinolin, $C_9H_3.OH.BrN$, vorliegt, dafs also für die Oxychinolinsulfosäure die Ersetzung des Oxychinolinhydroxyls durch Br mittels der Einw. von Bromphosphor nicht gelingt. Die Darst. dieses Oxytribromchinolins, dem man wohl die obige Struktur (III) als o-Oxy-p-ana-γ-tribromverb. zuschreiben mufs, gelingt einfach durch Erhitzung von scharf getrockneter o-Oxychinolin-ana-sulfosäure mit Phosphorpentabromid. Der F. liefs sich indes durch fortgesetzte Reinigung von 168° auf 172—173° erhöhen. Das Oxytribromchinolin krystallisiert in farblosen, langen Nadeln u. scheint keine basischen Eigenschaften mehr zu haben. Dagegen zeigt es deutlich Phenolcharakter.

Nach den im vorstehenden gemachten Beobachtungen kann es nicht zweifelhaft sein, dafs die aus der Einw. von Bromphosphor auf die o-Oxychinolinsulfosäure hervorgehende gebromte Sulfosäure nicht die o-Bromchinolin-ana-sulfosäure, sondern *o-Oxybromchinolin-ana-sulfosäure*, $C_9H_4(OH).Br.N.SO_3H$, ist, womit auch die von CLAUS u. POSSELT gefundenen analytischen Resultate übereinstimmen.

Endlich handelt es sich noch darum, zu erklären, wie aus der o-Oxybromchinolinsulfosäure die Hydrochinolin-ana-sulfosäure erhalten werden konnte, also festzustellen, dafs in der That die Einw. von Zinn u. Salzsäure, im Widerspruche mit allen über die Wirkungsart dieser Reagenzien sonst vorliegenden Beobachtungen, in diesem Falle doch die Reduktion der Hydroxylgruppe zu Wasserstoff veranlafst hat. Um zunächst festzustellen, ob u. inwieweit das Vorhandensein des Br-Atoms u. seine Substitution durch H bei dem auffallenden Vorgange eine Rolle spielt, haben Vff. neben der bromierten Säure auch die nicht bromierte o-Oxychinolinsulfosäure der Rk. mit Zinn u. HCl unterworfen. Der Erfolg war in beiden Verss. genau derselbe. Als Hauptprod. wurde die von LELLMANN zuerst dargestellte Hydrochinolin-ana-sulfosäure erhalten, deren Kalisalz der Formel $C_9H_{10}N.SO_3K$ entsprach. Mit diesem Versuche ist wohl sicher die Möglichkeit, dafs vielleicht doch eine Hydrooxychinolinsulfosäure vorliegen möchte, ausgeschlossen, denn eine solche Säure müfste zweifellos ein basisches Salz von der Formel $C_9H_9N.OK.SO_3K$ mit 25,57% K bilden, während 15,36% gefunden wurde u. die obige Formel $C_9H_{10}N.SO_3K$ 15,54% verlangt. (Jpr. [2.] **42**. 327—46. 10/9. [Juli.] Freiburg i. B.) SACHSSE.

F. Selle, *Über Papaveraceenalkaloide* (dritte Mitteilung von ERNST SCHMIDT s.

88. 1270; **90.** I. 589). *Über die Alkaloide von Chelidonium majus.* In Chelidonium majus befinden sich außer den nach der Angabe von PROBST isolierten Alkaloiden *Chelidonin* (A. HENSCHKE **88.** 1270) u. *Chelerythrin* noch drei weitere Basen, welche von E. MERCK aus dieser Pflanze gewonnen, von E. SCHMIDT als verschieden von den anderen erkannt und vom Verf. näher untersucht wurden. Diese Basen sind: 1. Alkaloid II. *α-Homochelidonin*, $C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$ (F. 182°, farblose, rhombische Krystalle, wl. in Ä., l. in A. u. Essigäther, ll. in Chlf. mit sehr schwach alkal. Rk.; ll. in HCl, wl. in HNO_3, ll. in H_2SO_4). Alkaloidreaktionen: a) mit H_2SO_4: farblose Lsg.; b) mit HNO_3: gelb; c) mit ERDMANN's Reagens: rötlich-gelb; d) mit FRÖHDE's Reagens: schmutzig braungrün, gelbbraun; e) mit Vanadinschwefelsäure: rötlich-gelb. — Die Base wird durch Ammoniak gefällt. — Derivate: *α-Homochelidoninplatinchlorid*, $(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$, gelber, nicht krystallisierender Nd.; *Goldchloriddoppelsalz*, $C_{21}H_{21}NO_5HClAuCl_3$, gelbrote Nadeln. — 2. Alkaloid III. *α-Homochelidonin*, $C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$, (F. 159°, farblose, anscheinend monokline Krystalle, wl. in Ä., ll. in Essigäther, l. in A., ll. in Chlf. mit stark alkal. Rk.; ll. in Essigsäure, $HCl.HNO_3.H_2SO_4$). Alkaloidreaktionen: a) mit H_2SO_4: sofort *schön violett*; b) mit HNO_3: gelb; c) mit ERDMANN's Reagens: gelblich, rasch in schön violett übergehend, sehr beständig blauviolett, schmutzigviolett; d) mit FRÖHDE's Reagens; vorübergehend gelb-violett-grün; blau vom Rande her die ganze Masse durchziehend, sehr beständig blaugrün; intentiv moosgrün, sehr beständig; e) mit Vanadinschwefelsäure: schnell gelb-violett-schmutziggrün-blauviolett, intensiv blau, lange Zeit blaugrün, schön grün. — Die Base wird durch Ammoniak nicht gefällt. — Derivate: a) *Salzsaures Salz* (zarte Nadeln), durch Überschichten der alkoh. Lsg. mit Ä.; b) *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, hellgelbes Pulver; c) *Goldchloriddoppelsalz*, rotgelbes Pulver. — 3. Alkaloid V. *Protopin* (?), (F. 207°), farblose, monokline Krystalle aus einem Gemisch von viel Chlf. u. wenig Essigäther; fast unl. in A., wl. in Essigäther, A.; l. in Chlf. mit alkal. Rk; ll. in Essigsäure, wl. in $HCl.HNO_3.H_2SO_4$. — Alkaloidreaktionen: a) mit H_2SO_4: blauviolett, schmutzig violett, grün; b) mit HNO_3: gelb: c) mit ERDMANN's Reagens: vorübergehend grün-violett, kornblumenblau, schmutzig blau, schön grün; d) mit FRÖHDE's Reagens: vorübergehend violett-grün, tiefblau, schön grün; e) mit Vanadinschwefelsäure: schnell violett-grünblaugrün, intensiv blau, längere Zeit. — Durch Ammoniak wird die Base zum kleinen Teil nicht gefällt. — Zur Darst. der Alkaloide wird das getrocknete und gepulverte Rohmaterial mit essigsäurehaltigem A. extrahiert, der A. nach Zusatz von W. abdestilliert und eventuell ausgeschiedenes Harz abgesondert. Die erhaltene Lsg. wird mit Ammoniak vers., mit Chlf. ausgeschüttelt, letzteres von der ammoniakalischen Fl. getrennt und im Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wird mit möglichst wenig salzsäurehaltigem A. behandelt, wobei die salzsauren Salze des Protopins und Chelidonins ungelöst bleiben, resp. aus der h. Fl. beim Erkalten auskrystallisieren. Die alkoh. Lsg. wird mit W. versetzt, der A. abdestilliert, mit salzsäurehaltigem W. stark verd., abfiltriert u. mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Hierbei bleibt *β*-Homochelidonin in Lsg. u. wird durch Ausschütteln mit Chlf. gewonnen; ausgefällt wird dagegen *α*-Homochelidonin und Chelerythrin, welch' letzteres durch längeres Digerieren mit Ä. gewonnen werden kann. (Ar. **228.** 441—62. 1/9. [2/1.] Marburg. pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Georg Salzberger, *Über die Alkaloide der weißen Nieswurz (Veratrum album).* Zur Gewinnung der Alkaloide wendete Vf. sowohl das *Baryteerfahren*, durch welches reichliche Mengen von Jervin, Rubijervin u. Protoveratridin, nicht aber Protoveratrin erhalten wird, als auch das *Metaphosphorsäureverfahren* an, welches Protoveratrin u. Pseudojervin als Hauptprodd. u. Jervin u. Rubijervin als Nebenprodd. liefert. Nach dem ersteren wird das mittelfein gepulverte Rhizom (1000 g) mit gepulvertem Barythydrat (300 g) gemischt, mit W. (500 g) durchgearbeitet u. mit Ä. (5 kg per kg Pulver)

ausgeschüttelt. Der Ä. wird hierauf bei möglichst niederer Temperatur im Wasserstrome abdestilliert und aus den Rückständen (dunkelgrüner, nach Anis riechender Sirup) zunächst a. *Protoveratridin*, $C_{26}H_{43}NO_6$ (F. 265°, farblose, vierseitige Plättchen, sehr wl. in A., Chlf.; unl. in Bzl., PAe., Ä.) gewonnen. Dasselbe wirkt nicht niesenerregend u. ist ungiftig, schmeckt sehr bitter (Lsg. in verdünnten Säuren), giebt mit konz. H_2SO_4 violette, dann kirschrote Farbe, löst sich in konz HCl beim Erwärmen hellrot, wie eine salzsaure Veratrinlösung, aber unter Entwickelung eines deutlichen Isobuttersäureregeruches, welch' letzterer hauptsächlich eine Beziehung zu Protoveratrin (s. u.) andeutet. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_{26}H_{43}NO_6HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$ krystallisiert in sechsseitigen Platten; b. in reichlichster Menge *Jervin*, $C_{26}H_{37}NO_3$ (in Übereinstimmung mit den Angaben von WRIGHT und LUFF), (F. 238—242°, atlasglänzende, prismatische Krystalle, aus konz. Lsgg. oft wetzsteinförmig, wl. in A., Chlf., sehr wl. in A., fast unl. in Bzl. u. PAe.), wird von dem begleitenden Rubijervin als unl. Jervinsulfat getrennt; konz. H_2SO_4 löst gelblich, dann grün, dann schmutziggrün, gerade wie bei Pseudojervin; starke Salzsäure bewirkt beim Kochen schwache Gelbfärbung, giftig; c. *Rubijervin*, $C_{26}H_{43}NO_2 + H_2O$ (F. 240—246°, lange dem Jervin sehr ähnliche Prismen, ll. in heifsem Chlf., Bzl.; l. in A., wl. in Ä., PAe.), erhalten aus der schwefelsauren Lsg. (s. o.) mittels NH_3; konz. H_2SO_4 löst gelb, dann orange, dann dunkelrot; konz. HCl löst beim Erwärmen rotviolett, dann mifsfarbiger Nd.; ungiftig. — Bei dem *Metaphosphorsäureverfahren* wird zunächst die Rohdrogue durch Extrahieren mittels Ä. oder Petroleumbenzins von fett- u. harzartigen Stoffen befreit, dann mit 80%igem A. extrahiert, der A. im Vakuum abdestilliert, das dünnflüssige Extrakt (500 g) mit essigsaurem W. (5 l) angerührt u. die Lsg. mit fester Metaphosphorsäure behandelt, bis kein weiterer Nd. mehr entsteht. Das mit NH_3 versetzte Filtrat wird nach Entfernung des Nd. mit Ä. ausgeschüttelt, in welchen das *Protoveratrin*, $C_{32}H_{51}NO_{11}$ (F. 245—250° unter Schwärzung, farblose, wahrscheinlich monokline, sechseckige Tafeln, l. in Chlf. u. sd. 96%igen A.; unl. in W., Bzl., PAe., wl. in Ä.) übergeht. Nach Gewinnung des Protoveratrins erhält man das *Pseudojervin*, $C_{29}H_{43}NO_7$ (F. 300—307°; nach WRIGHT u. LUFF 299°; sechsseitige Tafeln aus Spiritus, krystallinische, kugelrunde Gebilde aus starkem A., l. in A.-Chlf.-Gemisch u. in Chlf.; wl. in Bzl., fast unl. in PAe., Ä.; konz. H_2SO_4 löst grün, dann schmutziggrün; ungiftig), durch Erschöpfen der Fl. mit Chlf. — Das *Protoveratrin* ist der wirksamste Bestandteil in Rhizoma Veratri, enorm giftig, sehr zersetzlich bei Einw. starker Mineralsäuren und hoher Temperaturen, heftig Niesen erregend. Konz. H_2SO_4 löst dasselbe grün, dann kornblumenblau, dann (nach einigen Stunden) violett. — Durch Zucker u. H_2SO_4 folgen die Farben grünlich, olivgrün, schmutziggrün, dunkelbraun. Konz. H_2SO_4 bewirkt beim Erwärmen eine Färbung in hellrot, dunkelkirschrot und Entw. von nach Isobuttersäure riechenden Dämpfen. Ammoniak fällt konz. Salzlsgg. des Protoveratrins schon in der Kälte, verdünnte Lsgg. erst beim Erwärmen (vierseitige Täfelchen). — Veratrin, $C_{32}H_{49}NO_9$, wahrscheinlich verwandt mit Protoveratrin, wurde nicht gefunden. (Ar. **228**. 462—83. 1/9. [31/7.] Leipzig. Pharmakol. Univ.-Lab.) WACHTER.

Felix B. Ahrens, *Krystallisiertes Veratrin*. Die Identität des von MERK in Darmstadt bezogenen Veratrins wurde festgestellt durch das Golddoppelsalz. Dasselbe krystallisiert in glänzenden Nadeln. Auch das Quecksilberdoppelsalz und das Pikrat krystallisieren. Veratrin addiert leicht Br zu $C_{32}H_{49}NO_9Br_4$, das Produkt ist amorph, unl. in W., ll. in Ä., A., Chlf. etc. Mit verd. Alkalien entsteht aus dieser Verb. $C_{32}H_{49}NO_9Br_2$. Veratrin läfst sich leicht durch Alkalien spalten, u. zwar sowohl durch wss. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, als durch Kochen mit Barytwasser u. durch Ammoniak. Auch durch Erhitzen mit W. auf 200° wird Veratrin gespalten, wobei es zum Teil verharzt. Als Spaltungsprodukte wurden erhalten *Angelicasäure*, $C_5H_8O_2$, u. *Cevin*, $C_{27}H_{43}NO_3$. Bei der Spaltung des Veratrins durch

konz. Salzsäure entsteht *Tiglinsäure*, $C_5H_8O_2$, u. eine glänzende rubinrote, nicht krystallinische M. von schwachem Farbstoffcharakter. Oxydationsmittel wirken sehr energisch auf Veratrin ein. Salpetersäure verbrennt vollständig, Permanganat giebt Essigsäure u. Oxalsäure, mit Chromsäure wurde Acetaldehyd u. CO_2 erhalten. Bei der trockenen Dest. des Veratrins wurde β-Pikolin erhalten. Die Eigenschaften desselben zeigen völlige Analogie mit denen des von STOEHR (**87**. 1464) aus Strychnin dargestellten β-Pikolins, weichen aber in einigen Punkten von denen des synthetischen β-Methylpyridins auffällig ab. Unter den Prodd. der trockenen Dest. des Veratrins mit Kalk wurde beobachtet β-Pikolin, β-Pipekolin u. (nach Behandlung des Destillats mit Br) Isobutylbromid, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$. (B. **23**. 2700—6. 15/9. Breslau.) SACHSSE.

Hans Alexander, *Versuche einer Synthese des Conydrins*. Nach LADENBURG's Ansicht ist das dem α-Pipecolylmethylalkin, $C_5H_9(CH_2.CH.OH.CH_3)NH$ (**89**. II. 987), isomere und in seinen Eigenschaften nahestehende Conydrin ebenfalls ein Alkin, und kommt demselben, falls physikalische Isomerie ausgeschlossen ist, sehr wahrscheinlich entweder die Formel eines α-Lupetidylalkins, $C_5H_9(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$, oder eines α-Piperidyläthylalkins, $C_5H_9(CHOH.CH_2.CH_3)NH$, zu. Zur Entscheidung dieser Frage versuchte Vf. auf folgendem Wege zu dem α-Lupetidylalkin zu gelangen: α-Picolin wurde mit Glycolchlorhydrin in Röhren 8 Stdn. auf 140° erhitzt, das unveränderte Picolin entfernt und das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ (F. 200° unter stürmischer Gasentwickelung, gelbrote Krystalle), der entstandenen Base dargestellt. Aus diesem Salz die Base, welche bei der Reduktion des α-Lupetidylalkin liefern mufste, zu gewinnen, gelang nicht, u. wurde nur ein rotbraunes, zähflüssiges, nicht destillierbares Öl von alk. Rk. erhalten, welches auch nicht zum Erstarren zu bringen war. Das *Golddoppelsalz* obiger Base, $(C_8H_{11}NOHCl)AuCl_3$ (F. 99—100°), wurde in gelben Kryställchen erhalten. — Die Verss. werden fortgesetzt. (B. **23**. 2714—15. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Arthur Eichengrün u. **Alfred Einhorn**, *Notiz über das Anhydroecgoninhydrobromid*. Durch mehrtägiges Erhitzen von salzsaurem Anhydroecgonin mit Eg., welcher mit HBr gesättigt war, auf 100°, wurde neben bromwasserstoffsaurem Anhydroecgonin, F. 222°, *bromwasserstoffsaures Anhydroecgoninhydrobromid*, $C_9H_{14}NO_2Br$. HBr, F. 250°, unter Zers., erhalten. (B. **23**. 2888. Aachen.) BODLÄNDER.

Alfred Einhorn, *Zur Kenntnis des Tropidins*. Um nicht in das Arbeitsgebiet von LADENBURG (**90**. II. 313) einzugreifen, teilt Vf. nur seine bisherigen Verss., das Tropidin in Tropin überzuführen, mit (vergl. **90**. II. 106.) Die Anlagerung eines Moleküls unterchloriger Säure an das Tropidin gelang nicht; neben geringen Mengen eines bei 138° schm. Körpers wurde als Hauptprod. eine Verb. des Tropidins mit zwei Molekülen unterchloriger Säure, $C_8H_{13}N(HOCl)_2$, F. 108—109°, erhalten. Bei Erwärmung von Tropidin mit Eg., der mit HBr im Wasserbade gesättigt war, entstehen zwei isomere Tropidinhydrobromide, von denen das in A. schwerer l. *bromwasserstoffsaure α-Tropidinhydrobromid*, F. 219—220°, auch bei gleicher Behandlung von Tropin entsteht. Das in A. leichter l. *bromwasserstoffsaure β-Tropidinhydrobromid* krystallisiert mit 1 Mol. W. u. hat F. 113—114°; das aus demselben dargestellte freie Hydrobromid giebt beim Erwärmen in alk. Lsg. mit wasserfreiem Natriumacetat u. Behandlung des Rückstandes der alkoh. Lsg. mit Natronlauge eine Base, die vielleicht mit dem Tropin identisch ist. Durch Behandlung von Tropidin in Eg. mit Brom u. des Rkprod. mit SO_2 entsteht das bei 66—67,5° schm. *Tropidindibromid*, $C_8H_{13}NBr_2$, aus welchem beim Kochen mit Natronlauge vielleicht Dihydrobenzaldehyd (vergl. EICHENGRÜN u. EINHORN S. 690) gebildet wird. (B. **23**. 2889—94. Aachen.) BODLÄNDER.

Martin Freund u. **Max Heim**, *Zur Kenntnis des Hydrastins* IX. (**90**. I. 646.) Während bei Einw. von Ammoniak auf festes Hydrastinmethyljodid ebenso wie bei

Einw. von Alkalien Methylhydrastin gebildet wird, entsteht durch Rk. von sehr starkem NH_3 auf die alkoh. Lsg. des Jodmethylats nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{24}NO_6J + 2NH_3 = NH_4J + C_{22}H_{26}N_2O_6$$

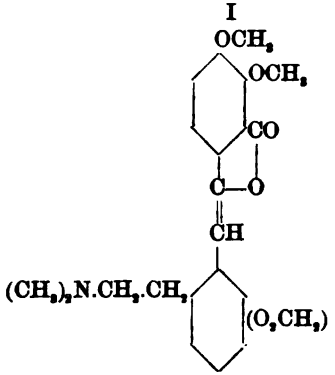
Methylhydrastamid, F. 180°, dessen Pikrat u. dessen Chlorhydrat, F. 116—118°, dargestellt wurden. Das Amid ist eine starke Base, bindet aber nur ein Äquivalent Säure u. wird durch verd. Säuren leicht unter Abspaltung von W. in *Methylhydrastimid*, $C_{22}H_{24}N_2O_5$, F. 192°, zerlegt. Auch das Imid bildet mit einem Äquivalent der Säuren Salze, von denen das Chlorhydrat bei 227°, das Platindoppelsalz bei 205°, das Sulfat bei 218° schm., während sich das mit 1 Mol. W. krystallisierende Nitrat bei 230° zers. Durch Alkalien wird aus dem Amid nicht NH_3 abgespalten, sondern das Imid gebildet. Durch Erwärmung mit verd. HNO_3 geht das Amid in das von Liebermann (B. **19**. 2278) aus Opiansäure u. Hydroxylaminchlorhydrat bereitete *Hemipinsäureimid*, $(CH_3O)_2C_6H_2<\overset{CO}{CO}>NH$, über.

Aus Hydrastinäthyljodid u. NH_3 entsteht *Äthylhydrastamid*, $C_{23}H_{28}N_2O_6$, F. 140°, u. aus diesem *Äthylhydrastimid*, $C_{23}H_{26}N_2O_5$, F. 151°.

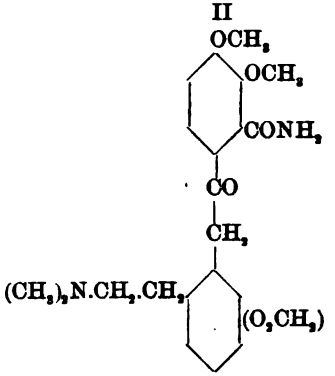
Aus Methylhydrastamid u. dem Imid entsteht dasselbe Jodmethylat, $C_{23}H_{24}N_2O_5$. CH_3J, F. 240—245°, u. aus diesem durch Einw. von Alkalien unter Abspaltung von Trimethylamin der bei 226° schm. Körper $C_{20}H_{17}NO_5$.

Ebenso wie NH_3 reagieren auch primäre Amine der Fettreihe mit Hydrastinmethyljodid. *Methylhydrastmethylamid* hat F. 182°, sein Chlorhydrat F. 193°, mit

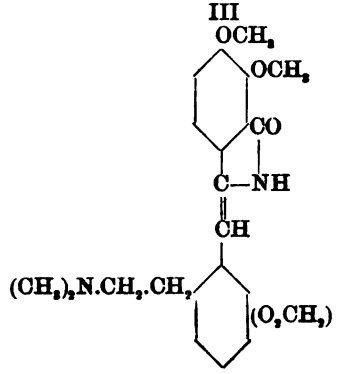
I



II



III



HNO_3 wird es zu *Hemipinmethylimid*, $C_{11}H_{11}NO_4$, F. 168°, oxydiert. *Methylhydrastäthylamid* hat F. 162°, *Methylhydrastamylamid*, F. 171°, *Methylhydrastallylamid*, F. 158°.

Für das Methylhydrastin nehmen Vff. die zweite der früher vorgeschlagenen Formeln an, I, für das Methylhydrastamid Formel II u. für das Imid Formel III, wegen der Analogie der Vorgänge mit den von Gabriel (B. **18**. 2434) beobachteten bei der Einw. von NH_3 auf Benzylidenphtalid. (B. **23**. 2897 bis 2910. Berlin. Pharmakol. Inst.) Bodl.

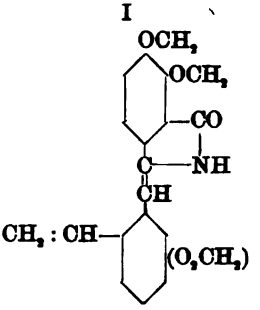
Martin Freund und **Alfred Philips**, *Zur Kenntnis des Hydrastins* X (vgl. Freund u. Heim vor. Ref.). Das *Hydrastinallyljodid*, F. 193°, geht bei Behandlung

mit Kalilauge in *Allylhydrastin*, $C_{24}H_{25}NO_6$, F. 116°, u. dieses beim Kochen mit Kalilauge in das Kalisalz des *Allylhydrasteïns*, $C_{24}H_{27}NO_7 + 1^1/_2H_2O$, F. 136°, über. Durch Ammoniak wird Hydrastinallyljodid in *Allylhydrastamid*, $C_{24}H_{28}N_2O_6$, F. 156°, und dieses bei Behandlung mit Kalilauge oder verd. Säuren in Allylhydrastimid, $C_{24}H_{26}N_2O_5$, F. 139°, verwandelt; des letzteren Chlorhydrat hat F. 211°, das saure Sulfat F. 235°. Durch Behandlung von Allylhydrastamid oder -imid mit Allyljodid entsteht das Additionsprodukt des Imids, $C_{27}H_{31}N_2O_5J$, F. 207°; durch Kalilauge wird dasselbe nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{31}N_2O_5J + KOH = KJ + H_2O + C_7H_{15}N + C_{10}H_{17}NO_5$$

zerlegt. Der Körper $C_7H_{15}N$ ist Diallylmethylamin, der Körper $C_{10}H_{17}NO_5$ hat aus den von Freund u. Heim bei dem analogen Zersetzungsprodukte des Methylhydrastinmethyljodids angegebenen Gründen die Konstitution I, ist ein Äthenylmethylenoxydbenzalhemipinimidin u. wird von den Vff. der Kürze wegen *Hydrastphtalimidin* genannt. Es hat F. 220° u. geht bei Behandlung mit Brom in Chloroformlösung in Dibromhydrastphtalimidin, $C_{10}H_{17}NO_5Br_2$, F. 158°, über. (B. **23**. 2910—17. Berlin. Pharmakol. Inst.) Bodl.

I



J. Bertram u. E. Gildemeister, *Über das Kessoöl*. Bei der Dest. mit Wasserdämpfen erhält man aus der Wurzel der Valeriana officinalis varietas angustifolia (in der Heimat Japan Kesso oder Kanokosô genannt), ca. 8% äth. Öl (D. 0,996), welches mit Ausnahme des spezifischen Gewichtes mit dem gewöhnlichen Baldrianöl (D. 0,945, aus der bei uns heimischen Valeriana officinalis) äußerlich u. im Geruch u. Geschmack übereinstimmt. Zur Unters. zerlegten Vff. das Kessoöl zunächst in drei Dampffraktionen (durch Dest. mit Wasserdämpfen) und diese wieder zum Teil in Unterfraktionen etc., wobei folgende Körper gewonnen wurden: 1. *Aldehyde* u. *niedere Fettsäuren* (wahrscheinlich etwas Valeraldehyd, große Mengen von Essigsäure u. Valeriansäure), keine Ameisensäure. 2. *Linkspinen*. 3. *Dipenten*. 4. *Terpineol*, $C_{10}H_{17}OH$. 5. *Linksborneol* (vielleicht aus Bornylester bei der Dest. durch Zers. gebildet, wofür das reichliche Auftreten von Essigsäure u. Valeriansäure im Vorlauf spricht). 6. *Essigsäurebornyläther*. 7. *Isovaleriansäurebornyläther* (der Ameisensäureester des Borneols, welcher nach Bruylants neben den Estern 6 und 7 im Baldrianöl vorhanden ist, fehlt im Kessoöl). 8. Ein *sesquiterpenartiger* Körper (K. 260—280°, farblose Fl.). 9. *Kessylacetat*, $C_{14}H_{23}O_2C_2H_3O$ (K. 178—179° bei 15—16 mm, nicht ganz unzersetzt gegen 300° bei gewöhnlichem Druck, dreht bei 100 mm Röhrenlänge 70° 6′ nach links, dickflüssiges, farbl. Öl von sehr schwachem Geruch, unl. in W., ll. in Ä., A., Chlf., PAe.; giebt mit Säuren intensiv rote bis violette Färbungen). 10. Ein blaues Öl von noch unbekannter Zus. — Aus dem Acetat wurde durch Verseifung der *Kessylalkohol*, $C_{14}H_{24}O_2$ (F. 85°, K. 155—156° bei 11 mm, 300—302° bei gewöhnlichem Druck, dreht bei 10%ig. alkoh. Lsg. u. 100 mm Rohrlänge 3° 39′ nach links, rhombische, meßbare Krystalle, geruchlos, unl. in W.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., PAe.) gewonnen. Derselbe ist einsäurig, färbt sich mit Säuren (HCl) dunkelkirschrot und liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure den Körper $C_{14}H_{22}O_2$, der sehr indifferent gegen sehr viele Agenzien ist. Vff. hoffen später, über die Beziehungen des Oxydationsprod. zum Alkohol u. über die Konstitution beider berichten zu können. (Ar. **228**. 483—92. 1/9. [4/8.] Leipzig. Lab. d. Fabrik äth. Öle von Schimmel & Co.)

Wachter.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Jacquemin, *Analyse eines Silber-Kupfer-Minerals.* Das fragliche Mineral wird als „grüner Stein" bezeichnet u. stammt aus dem Sainte-Barbegang zu Bussang im Wasgau. Die Gangart besteht aus Quarz mit grünem Beleg. Nach der Analyse enthält eine Tonne des Minerals 210—225 g Silber, eine Menge, die vollkommen hinreichend wäre, die Gewinnung rentabel zu machen, noch dazu da das Kupfer allein, dessen Gewicht zwischen 35—45 kg pro Tonne schwankt, die Kosten vollkommen decken würde. Das Mineral scheint ein Hydrosilikat von Kupfer gemischt mit einem Kupfer-Silbersilikat zu sein. Die Menge des vorhandenen Eisenoxyds ist unbedeutend, (BPar. [3.] **4**. 255—56.) SACHSSE.

E. Goldsmith, *Gadolinit und Metagadolinit von Llano County, Texas.* Die grofsen Gadolinitkrystalle, deren Vorkommen HIDDEN näher beschrieben hat (**90**. I. 281), bestehen nach dem Vf. aus zwei sehr verschiedenen Lagen, einem Kerne (A), der übrigens nach den Resultaten der Analyse keinen unveränderten Gadolinit darstellt, auch einfach brechend ist, und einer Hülle (B) von amorphem Materiale, für welches der Vf. den Namen *Metagadolinit* einführt:

	SiO_2	Ce_2O_4	Fe_2O_3	YO	BeO	CaO	MgO	H_2O	D.
A	25,70	—	15,52	58,30	2,10	—	—	—	4,276
B	18,15	20,66	26,03	21,85	—	3,64	0,21	9,76	3,494

(Proc. Ac. nat. sc. Philadelphia. **2**. 164; ChZ. **14**. Rep. 69.) NIES.

G. A. König, *Mineralien von Franklin, New-Jersey (Desaulesit und Tephrowillemit).* (Proc. Ac. nat. sc. Philadelphia. **2**. 184. C; ChZ. **14**. Rep. 69. — C. **90**. I. 337.) NIES.

F. A. Genth, *Über neue Mineralien von Delaware, Pennsylvanien.* Die Analyse eines aus Oktaëder und Würfel gebildeten *Gahnit*krystalles ergab:

Al_2O_3	ZnO	CuO	MnO	FeO	MgO
57,22	38,14	0,06	0,07	3,55	0,26

Am Mineral hill, Middletown, Delaware County, Pennsylvanien, fanden sich als grofse Seltenheiten zwei *Columbit*krystalle vor von folgender chemischer Zus.:

Ta_2O_5	Nb_2O_5	SnO_2	ZrO_2	UO_3	Y_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O
0,83	76,26	0,16	0,65	0,18	1,78	7,68	11,29	0,07	0,66	0,33

D. 5,259—5,262.

(Proc. Ac. nat. sc. Philadelphia **2**. 10; ChZ. **14**. Rep. 70.) NIES.

A. Lacroix, *Über die Krystallform des Karphosiderits und neue Fundorte des Minerals.* In einer Spalte von der Triasformation angehörenden Arkosen fand sich das Mineral zu Saint Léger bei Macon, Dep. Saone et Loire, teils in krystallinischen Lamellen, teils in deutlich als hexagonale Pinakoide bestimmbaren Krystallen von optisch negativem Charakter. Die chemische Zus. dieses Vorkommnisses wurde schon früher (C. **90**. I. 56) gegeben. Ferner fand der Vf. Karphosiderit an Stufen, welche von Laurium, und an solchen, die von Mexico stammen. Er ist überhaupt geneigt, eine gröfsere Verbreitung des Minerals, als bis jetzt gemutmafst wird, anzunehmen, im Hinblick auf die leichte Verwechselung mit Glimmer im Falle des Krystallisiertseins u. der Unansehnlichkeit der erdigen Varietäten. (BMfr. **13**. 8—10. 10/3. [9/1.*] Paris.) NIES.

A. Lacroix, *Über die optischen Eigenschaften des Krokydoliths und die Verbreitung dieses Minerals.* Ausgehend von dem Vorkommen von San Peter's Dome, Colorado, dessen nahe Verwandtschaft, wenn nicht Identität mit SAUER's *Riebeckit* früher (**90**. I. 873) konstatiert wurde, werden noch zahlreiche Fundorte auf Grund

optischer Unterss. fixiert. Die nahe Verwandtschaft mit Glaukophan liegt in der Ähnlichkeit der durch den Polychroismus gelieferten Farben, der Unterschied in der Existenz einer positiven Bisectrix bei Krokydolith und in Verschiedenheiten in der Dispersion. (BMfr. **13**. 10—15. 10/3. [9/1.*] Paris.) Nies.

A. Lacroix, *Über die optischen Eigenschaften des Titanolivins. Mit zwei Holzschnitten.* Die optischen Unterss. ergaben für die beiden Vorkommnisse von Pfunders, Tirol, und Zermatt vollständige Übereinstimmung, lassen aber die Frage offen, ob es sich um ein rhombisches, nach einer Prismenfläche verzwillingtes, oder um ein monoklines Mineral handelt. (BMfr. **13**. 15—21. 10/3. [9/1.*] Paris.) Nies.

A. Gorgeu, *Über die in der Natur vorkommenden Manganoxyde. 1. Psilomelan und Wad.* Die Ausdeutung der unten nach Abzug der Verunreinigungen und unter Berücksichtigung des sich frei entwickelnden Sauerstoffes des Superoxyds gegebenen Analysen führt den Vf. zu der Annahme, dafs der niemals krystallisierte Psilomelan Verbindungen von MnO_2 und MnO darstellt, in denen das Verhältnis MnO : MnO_2 zwischen 1 : 6 und 1 : 8 schwankt, während die deutlich krystallinischen Varietäten des Wad (Nr. 4 u. 5, Nr. 6 liefs keine Individuen entdecken) auf die Formel $3MnO_2.R^{II}O.H_2O$ und $3MnO_2.R^{II}O.3H_2O$ beziehbar sind.

1—3. *Psilomelan*: 1. Romanèche; 2. Thüringen; 3. Lorca, Spanien. — 4—6. *Wad*: 4. Unbekannter Fundort; 5. Romanèche; 6. Giefsen.

	MnO_2	MnO	BaO	CaO	MgO	ZnO	CuO	CoO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	69,2	8,5	16,8	0,4	0,2	—	—	—	0,1		4,8	100
2.	71,6	8,2	8,5	1,1	0,7	—	—	—	1,0	—	8,9	100
3.	83,6	8,2	1,0	0,2	0,2	—	—	—	—	1,4	5,4	100
4.	66,2	7,9	—	5,0	2,0	1,6	0,2[1])	—	Spur		1,8	15,3	100
5.	68,1	7,6	16,2	1,7	Spur	Spur	0,3[1])	—	—		0,8	5,3	100
6.	83,1	7,1	—	0,26	—	—	0,50	0,50	4,05		1,00	3,49	100

[1]) Und PbO.

(BMfr. **13**. 21—31. 10/3. [9/1.*] Paris.) Nies.

E. Mallard, *Über Spaltungsrichtungen des Quarzes.* Bei Gelegenheit der Herstellung dünner Quarzblättchen parallel zur Vertikalaxe und senkrecht zu einer Prismenfläche beobachtete der Vf. Spaltungsrichtungen parallel $10\bar{1}1$ und etwas schwächer parallel zu $01\bar{1}1$. Sonstige auf den Schleifflächen auftretende, auf Spaltbarkeit zurückzuführende Linien erwiesen sich u. Mk. als gezähnt und springend: es ist eine oscillatorische Kombination der beiden genannten Spaltungsrichtungen, analog dem sog. faserigen Bruche beim Gips. (BMfr. **13**. 61—62. 6/4. [13/2.*] Paris.) Nies.

H. Le Chatelier, *Über die Ausdehnung des Quarzes bei höherer Temperatur. Mit zwei Kurventafeln.* Versuche über die Ausdehnung, welche ein sehr reiner Thon bei stark erhöhter Temperatur erleidet, hatten Unregelmäfsigkeiten, namentlich bei etwa 600° ergeben, welche sich als auf dem Verhalten des neben Kaolin im Thone vorhandenen Quarzes beruhend herausstellten. Dadurch wurde der Vf. veranlafst, mit mehreren Quarzvarietäten zu experimentieren, wobei folgende Zahlen resultierten, welche die Ausdehnung einer Länge von 1 dm in Millimetern angeben.

1. u. 2. Stäbchen aus Krystallen parallel zur Vertikalaxe geschnitten; 3. und 4. Stäbchen senkrecht zur Axe; 5. Mittelzahlen aus 1—4; 6. Quarzsandstein; die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den Mittelwerten der vorhergehenden Spalte wird dadurch erklärt, dafs in einem solchen Sandsteine die Quarzkrystalle nach allen möglichen Richtungen orientiert nebeneinander liegen; 7. Achat; 8. Feuerstein aus der Kreide; 9. Verkieseltes Holz; 10. und 11. Feuerstein und verkieseltes Holz bei zweiter Erhitzung; 12. Quarzpulver mit 2% Kalk gemengt und 24 Stunden lang bei 1500° geglüht.

t°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
15°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
270°	0,20	0,33	0,43	—	—	—	—	0,40	0,48	—	0,48	0,20
480°	0,53	0,55	0,82	0,86	0,76	0,77	0,89	0,86	0,93	0,95	0,90	—
570°	0,93	0,93	1,30	1,45	1,28	0,99[1])	1,64	1,20	1,18	1,30	1,27	0,36
660°	0,95	0,99	—	1,59	1,39	1,40	2,52	2,00	—	1,40	1,31	0,41
750°	—	0,95	—	1,59	1,40	1,40	—	—	—	—	—	—
910°	0,90	0,87	—	1,57	1,34	1,34	4,32	2,50	1,86	1,40	1,32	—
990°	—	0,86	—	1,55	1,32	1,34	—	2,40	1,93	1,40	1,34	0,45
1060°	—	0,89	—	1,55	1,33	1,33	—	—	—	—	—	—
D.	—	—	—	—	—	—	2,59	2,59	2,59	2,45	2,57	2,20

[1]) Eine zweite Bestimmung ergab den sehr abweichenden Wert = 1,34.

Nach diesen Zahlen erleiden alle diese quarzigen Substanzen bei 570° eine plötzliche Veränderung. Speziell der Bergkrystall hat sich bis zu dieser Temp. um 1,16% rechtwinklig zur Vertikalaxe und um 0,68% parallel der Axe ausgedehnt; jetzt tritt plötzlich eine sehr starke Ausdehnung (0,547%, resp. 0,34%) ein, welche übrigens häufig mit Rifsbildungen, die zur Zertrümmerung der Stäbchen führen können, verbunden ist. Bei noch höherer Temp. verlangsamt sich die Ausdehnung, ja sie geht sogar in eine kleine Zusammenziehung über. (BMfr. **13**. 112—18. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

H. Le Chatelier, *Über die Zirkularpolarisation des Quarzes. Mit einer Kurventafel.*

E. Mallard u. H. Le Chatelier, *Über Änderungen der Doppelbrechung, welche Quarz. Schwerspat und Disthen bei Änderungen der Temperatur erleiden. Mit einer Kurventafel.* Im Zusammenhange mit der Arbeit, über welche im Vorausgehenden referiert wurde, bringen diese Aufsätze den Nachweis, dafs zunächst für *Quarz* auch im optischen Verhalten bei der für die Ausdehnung einen Wendepunkt bezeichnenden Temperatur von 570° plötzliche Änderungen eintreten. Eine Quarzplatte, senkrecht zur optischen Axe geschliffen, wird zwischen 560° u. 580° stark doppeltbrechend, eine Erscheinung, welche bei höherer Temperatur wieder verschwindet, aber beim Passieren der genannten Temperatur sowohl bei Erhitzung, als bei Abkühlung immer wieder eintritt. Der Drehungswinkel wächst bis 570° ziemlich stark, aber stetig, bei diesem Punkte sprungweise, um bei noch höherer Temperatur (die Verss. reichten bis 1500°) nur noch unbedeutend zu wachsen. Die Doppelbrechung sinkt bis 570° stetig, hier giebt die Kurve einen starken Sprung abwärts, später steigt sie wieder mit nicht sehr bedeutenden Werten. — *Schwerspat* ergab zwischen 0° u. 1050° keinen Sprung, dagegen gehorcht *Disthen* zwischen 0° u. 300° einem anderen Gesetze als zwischen 600° u. 1050°. (BMfr. **13**. 119—23. u. 123—29. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

E. Mallard, *Über Lussatit, eine neue krystallinische Modifikation des Kieselsäureanhydrids.* Im Bitumen von Lussat bei Pont du Chateau, Dep. Puy de Dome, finden sich Quarzkrystalle vor, die mit einer milchfarbenen Haut bedeckt sind. Diese Haut erwies sich u. Mikr. als eine faserig-blätterige Masse von optisch negativem Charakter, weniger doppeltbrechend als Quarz. Die D. wurde zu 2,04 bestimmt, derjenigen des amorphen Opals gleich (Tridymit = 2,29). Eine von H. LE CHATELIER vorgenommene Analyse ergab SiO_2 mit einer Verunreinigung von 0,011% Sulfat. 7,9—8,3% W. verflüchtigen sich unter 600° u. werden auf Opal zurückgeführt, von dem stets eine kleine Beimengung beobachtet wurde. Nach dem Vf. scheint die Substanz weit verbreitet zu sein: sie ist dem Chalcedon von Tresztyan, Ungarn, beigemengt, bedeckt die Stalaktiten aus der Provinz Cornouailles, Bretagne, u. wurde im Opal von den Färöern nachgewiesen. (BMfr. **13**. 63—66. 6/4. [13/2.*] Paris.) NIES.

L. Bourgeois, *Über künstlichen Gerhardtit (neutrales Kupfernitrat).* Beim Erhitzen einer Lsg. von gleichen Teilen gewöhnlichen Kupfernitrates u. Harnstoff bei 130° wurden rhombische Blättchen mit dem Säulenwinkel = 94° 30′ erhalten, die sich der Zus. nach als identisch mit dem 1885 von BRUSH, WELLS und PENFIELD beschriebenen Gerhardtit erwiesen (Cu = 66,0—66,1%, bei Gerhardtit = 66,22%; N_2O_5 = 22,2—22,3%, gegen 22,52% der Formel $4CuO.N_2O_5.3H_2O$). Auch die genannten Entdecker der Mineralspezies hatten versucht, sie künstlich darzustellen, erhielten aber beim Erhitzen von Kupfernitrat mit metallischem Kupfer bei 150° eine monokline Modifikation. Dem Vf. lieferte eine Wiederholung des Experimentes zwar mikroskopisch kleine, aber auch rhombische Krystalle. Ferner entstanden solche bei zwölfstündiger Erhitzung des neutralen Nitrates auf dem Sandbade, indem man das unzersetzte Salz durch Auslaugen vermittels W. entfernte. Über eine weitere Methode der Gewinnung von Gerhardtit vgl. das folgende Referat. (BMfr. **13**. 66—69. 6/4. [13/2.*] Paris. Collège de France. FOUQUÉ's Lab.) NIES.

L. Michel, *Über die künstliche Darstellung der Kupferlasur u. des Gerhardtit.* Durch mehrjährige Einw. einer Lsg. von Kupfernitrat auf isländischen Doppelspat unter gewöhnlichem Drucke u. bei gewöhnlicher Temperatur überzog sich der Kalkspat mit Krystallen von Kupferlasur, und über diesen bildete sich eine Haut von Gerhardtit. Beide Prodd. sind mit den Mineralien chemisch u. morphologisch identisch u. repräsentieren um so mehr eine vollständige Analogie des natürlichen Vorkommnisses, als auch in Arizona, dem Fundorte des Gerhardtit, dieser mit Kupferlasur vergesellschaftet auftritt. (BMfr. **13**. 139—40. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

F. Gonnard, *Über die Zeolithe des Berges Simiouse, Dep. Loire.* Der Basalt des genannten, bei Montbrison gelegenen Berges führt *Phillipsit* (der Vf. gebraucht den Namen „Christianit", der, weil auch für Anorthit gebraucht, besser zu vermeiden ist. Der Ref.), *Chabasit* u. einen vermutlich neuen *Zeolith*, teils in farblosen, augenscheinlich hexagonalen Krystallen, teils in radialfaserigen Halbkugeln. (BMfr. **13**. 70—72. 6/4. [13/2.*] Paris.) NIES.

G. Wyrouboff, *Einige Worte der Erwiderung, an J. Martin gerichtet.* Streitschrift gegen J. MARTIN, welcher in seiner Arbeit („Beiträge zur Kenntnis der optischen Anomalien einaxiger Krystalle" (MJa. Beilagebd. **7**. 1—54) sich gegen die MALLARD'sche Hypothese ausgesprochen hatte. (BMfr. **13**. 94—100. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

A. Lacroix, *Über den Ursprung des Zirkons und Korunds aus dem Dep. Haute Loire und über die Gneis- und Granuliteinschlüsse der vulkanischen Gesteine der Auvergne.* Es wird zunächst konstatiert, daſs die Einschlüsse der sauern Gesteine in dem basaltischen Materiale stärker verändert sind, als in dem andesitischen und trachytischen, was durch den gröſseren chemischen Gegensatz des beiderseitigen Materiales im ersteren Falle erklärlich wird. Es läſst sich ferner erkennen, daſs das in basaltischen Auswurfsstücken eingeschlossene Gesteinsmaterial weniger stark verändert ist, als in den basaltischen Strömen: bei der schnelleren Abkühlung der Bomben gegenüber den Strömen liegt der Unterschied in der einmal kürzeren, einmal längeren Zeit der Einw. des flüssigen Materiales auf den Einschluſs. Bei den Einschlüssen im saueren Gesteinsmaterial lassen sich diese Unterschiede weniger scharf nachweisen. In den basaltischen Bomben sind die Gneis- u. Granuliteinschlüsse gefrittet, von den Feldspaten, namentlich der Orthoklas in seinen optischen Eigenschaften stark verändert (der Axenwinkel bis fast zur Einaxigkeit verringert). Die Zirkone u. Korunde solcher Basalte werden vom Vf. als aus den Gneisen stammend und als letzte Reste der aufgelösten Einschlüsse betrachtet. Umgekehrt wirken die Einschlüsse wenigstens auf das in geringeren Mengen in sie eingedrungene basaltische Material. Der in solchen Injektionen der Einschlüsse vorkommende Hypersthen u.

grüne Spinell sind solche Prodd. u. fehlen im übrigen den Basalten gänzlich. In den basaltischen Strömen sind Quarzkörner, Feldspatfragmente u. Zirkone die einzigen Reste der aufgelösten Einschlüsse. Die andesitischen u. trachytischen Gesteine beherbergen zahlreiche Gneiseinschlüsse, deren Feldspate meist reich an Gaseinschlüssen geworden sind. Tridymit ist häufig und, wie bei den im Basalt auftretenden Einschlüssen, sind Hypersthen u. grüner Spinell Neubildungen, aber nicht wie dort in der injizierten Masse des tragenden Gesteins, sondern im Einschlusse selbst. (BMfr. **13**. 100—6. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

E. Jannettaz, *Notiz über den sog. Zahntürkis.* Eine Anal. des sog. Zahntürkis (occidentalischer Türkis, T. vom neuen Stein, de nouvelle roche) ergab:

CO_2	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	H_2O	Summe
4,7	45,0	37,76	7,24	4,82	99,52.

Das entspricht 10,7% $CaCO_3$, 72% $Ca_3P_2O_8$ und 16,82% $Fe_2P_2O_8.8H_2O$. Es fehlt hiernach der für den orientalischen Türkis gewöhnlich als färbend angenommene Kupfergehalt. An seine Stelle tritt, wie die Unters. u. Mk. bestätigt, Vivianit, der sich als spätere Ausfüllung einer Anzahl die ursprünglich organische Masse durchziehender Kanäle darstellt. — In einem Anhange macht der Vf. auf Verfälschungen, die aus Aluminiumphosphat u. Kupferphosphat hergestellt werden, aufmerksam: sie schmelzen vor dem Lötrohre unter Kupferfärbung der Flamme leicht zu einer schwarzen Kugel. (BMfr. **13**. 106—12. 5/5. [13/3.*] Paris.) NIES.

Ch. u. G. Friedel, *Einwirkung der Alkalien u. alkalischen Silikate auf Glimmer; Darstellung des Nephelins, Leucits und Orthoklas. Mit vier Holzschnitten.* (Vorl. Mitt. s. **90**. II. 17.)

Dieselben, *Zweite Notiz: Darstellung des Leucits und Sodaliths.*

Dieselben, *Dritte Notiz: Einwirkung von Kalk u. Chlorcalcium auf Glimmer. Mit vier Holzschnitten.*

Dieselben, *Vierte Notiz: Einwirkung von Natron u. Natriumsulfat auf Glimmer.* Die im Folgenden zu beschreibenden Prodd. wurden nach einer u. derselben Methode erhalten: der Glimmer, ein norwegischer Muskovit, wurde in einer, innen mit Platin ausgekleideten Stahlröhre während mehrerer Tage im Gemenge mit den näher zu bezeichnenden Stoffen und W. einer Temperatur von 500° ausgesetzt. *Nephelin* in hexagonalen Pyramiden, meist von prismatischem Typus, seltener mit vorherrschender Basis, entstand von der Zus. unter Nr. 1 bei Zusatz von Kali, von derjenigen unter Nr. 3 bei Zusatz von Natron. Beide Prodd. entsprechen der Nephelinformel, ersteres für $K:Na = 1:2$ (Nr. 2), letzteres für $K:Na = 1:3$ (Nr. 4). — *Orthoklas* in schönen Krystallen, auch in Zwillingen nach den gewöhnlichen drei Gesetzen, entstand bei Zusatz von Kali u. Kaliumsilikat. — Bei Zusatz von SiO_2 u. K_2O bildeten sich neben Orthoklas u. Nephelin Krystalle, welche trotz dem von den natürlichen Krystallen sehr verschiedenen Typus durch Messung und optische Unters. sich mit *Leucit* identifizieren liefsen. In gröfserer, auch analysierbarer Menge (Nr. 5) lieferte sie ein Gemenge von SiO_2, Al_2O_3 u. K_2O; zum Vergleiche sind unter Nr. 6 die Werte der Leucitformel gegeben. — *Sodalith* in Rhombendodekaedern wurde durch Mengung von Glimmer, NaCl u. Na_2O in verschiedenen Verhältnissen gewonnen (Anal. 7 u. 8), unter Nr. 9 ist die Formel $3Na_2Al_2Si_2O_8.2NaCl$ berechnet. — Bei Zusatz von Kalk entstand kein mit einer bekannten Mineralspezies zu identifizierendes Prod., sondern ein W. haltendes Calciumsilikat (Nr. 10) von der Formel $Ca_4Al_4Si_8O_{16}.4H_2O$ (Nr. 11) in isotropen Oktaedern. — Die schon durch das vorhergehend beschriebene Experiment beabsichtigte Bildung des *Anorthits* (Anal. Nr. 12, Formel Nr. 13) gelang erst bei Zusatz von $CaCl_2$ neben CaO; die Krystalle bilden meist Vierlinge, deren optische Unters. die Übereinstimmung mit Anorthit ergab. — Der Versuch, *Nosean* durch

Mengung von Glimmer, Soda u. Natriumsulfat zu erhalten, gelang nicht vollständig: das Prod. (Anal. 14 u. 15) war wasserhaltig, nach der Formel $3Na_2Al_2Si_2O_8.Na_2SO_4.2H_2O$ (Nr. 16) zusammengesetzt, die Krystalle sind hexagonal, optisch einaxig, negativ. Neben u. auf diesen Krystallen bilden sich kleine, scheinbar hexagonale Blättchen, vielleicht einem Glimmer angehörig.

		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Cl	SO_3	H_2O	Summe
1.	gef.	40,5	34,8	Spur	13,2	9,6	—	—	—	98,1
2.	ber.	40,78	34,70	—	14,54	9,91	—	—	—	99,93
3.	gef.	41,94	33,18	—	16,74	7,41	—	—	—	99,31
4.	ber.	41,17	34,97	—	16,35	7,43	—	—	—	99,92
5.	gef.	54,77	22,30	—	—	21,31	—	—	—	98,38
6.	ber.	55,04	23,39	—	—	21,55	—	—	—	99,98
7.	gef.	36,75	32,41	—	25,75	0,47	6,36	—	—	101,74
8.	gef.	36,55	32,06	—	25,66	0,86	6,28	—	—	101,41
9.	ber.	37,16	31,58	—	25,58	—	7,30	—	—	101,6
10.	gef.	24,81	29,70	33,78	—	2,05	—	—	10,42	100,7
11.	ber.	26,46	30,00	32,93	—	—	—	—	10,58	99,9
12.	gef.	42,67	36,44	21,47	—	—	—	—	—	100,5
13.	ber.	43,16	36,69	20,14	—	—	—	—	—	99,9
14.	gef.	35,62	29,65	—	23,82	—	—	7,20	3,94	100,23
15.	gef.	34,81	29,91	—	23,34	—	—	7,25	3,95	99,26
16.	ber.	34,95	29,71	—	24,07	—	—	7,76	3,49	99,98

(BMfr. **13**. 129—39. 182—87. 233—37. 238—41. 5/5. [13/3.*] 3/7. [8/5.*] 2/9. [12/6. Paris.) Nies.

P. Hautefeuille u. **A. Perrey**, *Über verschiedene Silikatverbindungen der Oxyde von Kobalt, Zink, Magnesium u. Beryllium.* Im weiteren Verfolge schon früher angewandter Darstellungsmethoden, bei denen der Zuschlag von Vanadaten u. Molybdaten der Alkalien als „Mineralisatoren" benutzt wurde, wurde *Chromoxyd* nur bis zu oxydiert; bei Anwendung von *Mangan-* und *Kobaltoxyd* bildeten sich Ikositetraeder vorübergehend und lieferten nur einmal im letzteren Falle eine beständigere Verb., für welche die Vff. die Zus. $10SiO_2.Co_2O_3.2(K_2.Co)O$ annehmen zu können glauben. Ein einmonatliches Erhitzen eines Gemenges von Kaliumvanadat mit Kieselsäure u. Magnesia lieferte hexagonale Prismen von der Formel $(Mg.K_2)Si_2O_5$; nahm man statt MgO vielmehr ZnO, so entstanden Prismen von *Willemit*, während bei Anwendung von Lithiumvanadat nicht weiter bestimmbare Gemenge gebildet wurden. — Ein Gemenge von Lithiummolybdat, Kieselsäure, Thonerde u. Lithiumoxyd lieferte $30SiO_2.5Al_2O_3.3Li_2O$ in quadratischen Pyramiden; bei Änderung der Verhältnismengen entstand ein *Lithiumnephelin* in rhomboedrischen, optisch einaxigen und positiven Krystallen. — Durch die Einw. geschmolzener Sulfate der Alkalien auf *Kieselsäure* krystallisiert die letztere in feinen, radial gruppierten Krystallen. Ersetzt man die Kieselsäure durch Berylliumsulfat, so bilden sich hexagonale Pyramiden von *Beryllerde*; fügt man außerdem noch Zinksulfat zu, so entsteht neben diesen Krystallen auch *Rotzinkerz* (ZnO). Ein Gemenge endlich von Zinksulfat, Berylliumsulfat u. Kieselsäure liefert nebeneinander *Phenakit* (Be_2SiO_4), ein krystallisiertes Silikat von der Zus. $3BeO.2SiO_2$ u. noch zwei etwas abweichende Silikate. (BMfr. **13**. 141—47. 2/6. [10/4.*] Paris.) Nies.

P. Hautefeuille u. **A. Perrey**, *Über Krystallisation der Thon- und Beryllerde.* Im geschmolzenen Nephelin löst sich die Thonerde auf und wird beim Erkalten in hexagonalen Blättchen zu drei Viertel wieder ausgeschieden, während das letzte Viertel von der Nephelinpaste assimiliert wird. — Ähnlich kann man eine Lsg. von Beryllerde in geschmolzenem Berylliumleucit darstellen. Nach der Erkaltung erweist sich

der Leucit durchspickt mit kleinen hemimorphen, hexagonalen Pyramiden, welche bei längerer Schmelzung zu sechsseitigen Sternen zusammensinken. Bei gleichzeitiger Zufuhr von Beryll- u. Thonerde zum Lösungsmittel entsteht *Chrysoberyll* ($BeAl_2O_4$). (BMfr. **13**. 147—49. 2/6. [10/4.*] Paris.) NIES.

E. Jannettaz, *Notiz über Dioptas aus dem französischen Kongogebiete.* Das Mineral, welches an Schönheit der Krystalle mit den sibirischen Vorkommnissen rivalisieren kann, entstammt der Grube von Mindouli, etwa 20 km von Comba zwischen Bouanza (Philippeville) u. Brazzaville. (BMfr. **13**. 159. 2/6. [10/4.*] Paris.) NIES.

L. Michel, *Notiz über die optischen Eigenschaften des künstlichen Eisenglanzes.* Gelegentlich der Darst. anderer Mineralspezies gewonnene Eisenglanztafeln von 6 mm Seitenlänge u. vorzüglicher Durchsichtigkeit wurden zur Unters. benutzt u. ergaben einen optisch negativen Charakter. (BMfr. **13**. 159. 2/6. [10/4.*] Paris.) NIES.

E. Mallard, *Notiz über Melanophlogit.* Eine optische Unters. der rätselhaften Mineralspezies ergab, daſs die Krystalle nicht homogen sind, sondern neben der Hauptmasse, die wenig doppeltbrechend ist, einzelne Partien, bald im Centrum, bald an anderen Stellen enthalten, welche eine viel stärkere Brechbarkeit besitzen. D. derselben (2,65) und das Verhalten beim Erhitzen lieſsen sie als Quarz bestimmen. (BMfr. **13**. 180—82. 3/7. [8/5.*] Paris.) NIES.

Ch. L. Frossard, *Über den pyrenäischen Dipyr und Couseranit.* Der Vf. schlägt vor, den Namen „Dipyr" für die pyrenäischen Varietäten des Skapolith beizubehalten u. mit „Couseranit" die mehr oder weniger veränderten Dipyre zu bezeichnen. (BMfr. **13**. 187—88. 3/7. [8/5.*] Paris.) NIES.

F. Gonnard, *Über irrtümliche Angaben von Fundorten für Turnerit u. Andalusit.* Anknüpfend an die von H. A. MIERS gegebene Aufklärung hinsichtlich des angeblichen Fundortes „Mont Sorel" des Turnerits (C. **90**. I. 288) erinnert der Vf. daran, daſs ein ähnlicher Fall für Andalusit vorliegt: der Name eines Mannes „Imbert" ist in den Lehrbüchern zu demjenigen einer Lokalität bei Montbrison, Forez, geworden. (BMfr. **13**. 241—44. 2/9. [12/6.*] Paris.) NIES.

J. Postlethwaite, *Der Borrowdaler Graphit, sein Vorkommen und seine wahrscheinliche Entstehung.* Vf. findet eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Diamanten führenden Gesteinen des Kimberleydistriktes u. diesen Graphit führenden Gesteinen. Es sind nach ihm diese Graphite gewissermaſsen Kontaktprodd. des feurig flüssigen Magmas, welches bei seinem Wege aufwärts bitumen- oder kohlehaltige Schichten durchbrach, Fragmente derselben einschloſs u. umwandelte. (PMg. [5.] **30**. 280—81.) SAUER.

C. Rammelsberg, *Über die chemische Natur der Turmaline.* Vf. wendet sich gegen die neuerdings von RIGGS, SCHARIZER u. WÜLFING aufgestellten Turmalinformeln, betont, daſs er an seiner vor 20 Jahren aufgestellten Deutung der Turmalinanalysen festhalten müsse, nach welcher dieselben als isomorphe Mischungen der Drittelsilikate $\overset{I}{R}_9SiO_5$; $\overset{II}{R}_3SiO_5$ u. $\overset{VI}{R}SiO_5$ (R = H, Na, K, Li; $\overset{II}{R}$ = Mg, Fe, Mn, Ca; $\overset{VI}{R}$ = Al_2, Fe_2, B_2, Cr_2) zu betrachten seien, u. stellt eine gröſsere Arbeit über die chemische Zus. der Turmaline in Aussicht. (MBerl. 1890. 447—56. [12/6*.].) SAUER.

C. Klein, *Krystallographisch-optische Untersuchungen, vorgenommen an Rhodixit, Jeremejewit, Analcim, Chabasit und Phakolit.* Als Instrument diente ein komplettes FUESS'sches Mikroskop, welches dazu mit geeigneten Erhitzungsapparaten für Temperaturen bis 450° C. meſsbar ausgestattet war u. eine andere Vorrichtung besaſs, welche Erhitzung bis zur Rotglut ermöglichte. Der von G. ROSE entdeckte *Rhodixit* wird von demselben als nach ∞O u. $\frac{O}{2}$ krystallisierend angegeben, BERT-

RAND fand Zugehörigkeit zum monoklinen System u. die Zus. aus 12 Einzelindividuen, DAMOUR die chemische Zus. K_2O, $2Al_2O_3$, $3B_2O_3$. Vom Vf. wurden Schliffe nach ∞O hergestellt u. durch Unters. im polarisierten Lichte gefunden, daſs die reguläre Kombination ∞O, $\frac{O}{2}$ zerfällt in: 0P, —P, +P, $\infty P\breve{\infty}$, $-{}^1/_2P\breve{\infty}$, $+{}^1/_2P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{2}$. Die Schliffe nach dem vermeintlichen ∞O zeigen Teilung in sieben Felder. Durch Erhitzung bis zur Rotglut wurde an dem optischen Verhalten nichts weiter geändert. 2. *Jeremejewit*, nach GROTH's Auffassung $BO_3(AlO)$, wurde zuerst von WEBSKY näher untersucht. Dieser berichtet, daſs der Jeremejewit optisch einaxig sei u. einen zwar chemisch gleich zusammengesetzten, aber optisch verschiedenen Kern einschlieſse, der Eichwaldit genannt, einen rhombischen Durchkreuzungsdrilling bilde. Vf. hat die Unterss. wieder aufgenommen u. noch mehrere Schliffe von dem seltenen Materiale, u. zwar senkrecht zur Längserstreckung des Krystalles anfertigen lassen. Der hexagonale Durchschnitt zeigt einen Aufbau aus drei verschiedenen Schalen, A, B, C, welche sich parallel zu den hexagonalen Konturen abgrenzen. Zuweilen ist noch ein Kern D vorhanden, dessen sechsseitige Abgrenzung über Eck zu vorigen sich befindet.

Die Radien des Sechseckes der drei äuſseren Zonen begrenzen in jeder Zone sechs Felder. Zone A bleibt bei voller Horizontaldrehung in allen Teilen dunkel, sie ist optisch einaxig u. negativ. In Zone B werden nur die in die Polarisationsebene der Nikols fallenden Seiten des Sechseckes dunkel. Von Zone C werden nur die Teile dunkel bei + Nikols, wenn die Halbierungslinie des Winkels des durch sie gebildeten Sechseckes mit dem Nikolhauptschnitte zusammenfällt. Das Zentrum ist ebenfalls einaxig u. negativ. Zone B ist zweiaxig mit kleinem Axenwinkel, der in der Nähe von A Null wird, an der Grenze von C bis auf 35° wächst. Axenebene in jedem Sektor $\perp$ auf der Grenze B/C. Zone C ist deutlich stärker doppelbrechend als B; Axenebene $\perp$ zur Halbierenden des Sechseckwinkels. Wegen Mangel an Material war es nicht möglich, die einzelnen Zonen für sich chemisch zu untersuchen. Die Verss. mit Hilfe der Schwebmethode, etwas über die D. zu ermitteln, zeigten, daſs das Material der einzelnen Zonen die gleiche Dichte besitzt. Der optisch komplizierte Aufbau zeigt sich durchaus stabil gegen Wärmeeinwirkungen, selbst wenn sich diese bis zur Rotglut steigern, dagegen höchst empfindlich gegen Pressungen. Werden Teile der Zone A $\perp$ c Axe gedrückt, so stellt sich sofort Doppelbrechung u. die optische Axe senkrecht zur Druckrichtung ein. 3. *Analcim.* Es wird von neuem betont, daſs die optischen Anomalien wesentlich von Wasserverlust abhängig sind. Vf. konnte wiederholt nachweisen, daſs Analcimplatten fast ohne optische Unregelmäſsigkeiten beim Erwärmen in trockener Luft deutlich doppelbrechend wurden, nachher durch Einwirkung von Wasserdampf wiederum isotrop erschienen. Infolge des Austrittes von W. ändert sich jedenfalls die Anordnung der Moleküle, u. zwar üben die Umgrenzungselemente einen bestimmenden Einfluſs aus, daher die eigentümliche, sich nach der krystallographischen Begrenzung richtende Felderteilung. 4. *Chabasit und Phakolith.* Die Eigentümlichkeiten der optischen Struktur des Phakolithes sind an jenem von Annerod bei Gieſsen besonders schön ausgebildet. Der hexagonale Durchschnitt zerfällt in sechs Paare von Feldern, welche immer je von einer gröſseren u. zwei kleineren Axen begrenzt, symmetrisch zur ersteren etwa mit 6—7° auslöschen. Auch hier wird durch Erhitzung mit Wasserverlust das Phänomen der Doppelbrechung gesteigert. (MBerl. 1890. 467—97.) SAUER.

J. M. Clements, *Die Gesteine des Duppauer Gebirges in Nordböhmen.* Das Duppau-Lisener Gebirge lehnt sich im Norden direkt an den erzgebirgischen Steilabsturz an, grenzt an das Karlsbader Gebirge, fällt steil gegen Osten u. SO an dem Saazerbecken ab. Es hat zum Teil einen Durchmesser von 25 km u. zeigt topographisch am Rande meist sanftere, im Inneren steilere Terrainformen. Hier u. da

hervortretende Klippen beweisen, daſs dieses vulkanische Gebirge auf der archäischen Formation aufruht, d. i. auf dem abgesunkenen Teile des Erzgebirges. Die Eruptionszeit fällt in die Neogen-, d. h. jüngere Tertiärzeit, wie die gelegentlich in den Tuffen anzutreffenden Pflanzenüberreste beweisen. Es baut sich das vulkanische Gebirge aus Basalten, ihren Konglomeraten u. Tuffen, ferner aus Phonolithen u. Andesiten auf. Die oft deutlich in mehreren Terrassen abfallenden Berge bauen sich aus einer Wechsellagerung von Eruptivdecken u. Tuffbänken auf; so bestehen drei der Terrassen des sogen. Burberges bei Kaaden von oben nach unten aus Plagioklasbasalt, Leucitbasanit, Nephelinbasalt, die durch mächtige Tuffmassen getrennt sind. Wenn man die die Hauptmasse des Gebirges bildenden Basaltgesteine nach den drei Gruppen sondert, der Plagioklas-, Leucit- u. Nephelinbasalte, so sind, was ihre Verteilung im Duppauer Gebirge betrifft, die Plagioklasbasalte merkwürdig regelmäſsig auf die peripherischen Teile beschränkt, während die eigentliche Hauptmasse aus den Leucit- u. Nephelingesteinen besteht u. wo mehrere Basaltströme übereinander auftreten, dann liegen die Plagioklasbasalte zu oberst; sie scheinen also den jüngeren Eruptionen anzugehören.

Wir finden des näheren beschrieben: *Leucitbasalte, glasführende Leucitbasalte:* Flöbaberg bei Engelhaus. (Grundmasse: Leucit, Augit, Magnetit. Einsprenglinge: Augit, Olivin, Magnetit, vereinzelte Hornblenden; fremde Einschlüsse: rissige? Sanidine); Grasberg bei Engelhaus; Nordseite des Heiligen Berges bei Kaaden (Leucit reichlich, Glas ziemlich dunkel); Hoher Berg bei Pirk (Glas farblos, spärlich); Aussichtsturm Liesenberg. *Glasfreie Leucitbasalte:* Burgstedtler Höhe, Köpphübel bei Waltsch, Hutberg bei Turtsch, Schöbaberg, Wickwitz (höchstes Lager). *Leucitit:* Hutberg bei Pirk; Foitzberg bei Reschwitz (Leucit sehr reichlich, Nephelin spärlich); Bergkamm westlich oberhalb Holeditz (Augit mit schöner Zonarstruktur u. wandernder Auslöschung); Dürmlauer Berg bei Duppau (in diesem wie vorigem mehr Nephelin); Wobernberg bei Turtsch (Ausfüllungspseudomorphosen von Philippsit nach Olivin); Felsen zwischen Plattenhof u. Saar; Redenitz. *Leucittephrit:* Cebrischberg bei Radigau (Maschau) (mikroporphyrisch: Augit, Leucit, Plagioklas; Augit schön zonar struiert). Dritte Terrasse an der Südwestseite des Burberges; Felspartien rechts u. links vom Wege zwischen Melk u. Merzdorf. *Leucitbasanite:* Galgenberg nordöstlich von Waltsch; Dobrentz; Nordseite des Spitzberges bei Radonitz; Höllenberg bei Mühle vor Brodles (Plagioklas als eine Art Füllmasse); dritte Terrasse an der Nordseite des Burberges; zweites Lager der Wand bei Wickwitz. *Nephelinbasalte:* Pfaffenberg bei Bergles: Hutberg bei Turtsch (Olivin spärlich); Langenauer Berg (viel hexagonale Biotitblätter); rechts vom Wege zwischen Harkau u. Redenitz; Mühle vor Brodles; vierte Terrasse an der Südwestseite des Burberges (relativ grob körnig durch zahlreiche Einsprenglinge von Augit u. Olivin, in der Grundmasse viel Biotit); Pragerhausberg zwischen Melk u. Kettwa (Leucit reichlich). *Nephelinite:* Sturhübel bei Unterwohlau (mit access. Perowskit); Dürmlauer Berg; zwischen Zettlitz u. Turtsch; Hutberg bei Molischen (Nephelin fleckenweise angereichert); Steinbruch bei Kojetitz; höchstes Lager an der Wand bei Wickwitz. *Nephelintephrit:* Berglich Steinbruch bei Lochotin (Plagioklas unregelmäſsig begrenzt, durchbrochen); Racheln, rechts vom Wege zwischen Meretitz u. Kaaden.

Feldspatbasalte: Hornblende führende Feldspatbasalte; Hornblende meist mit kaustischem Rande; Filirschkamm bei Waltsch; Kardinalhöhe bei Waltsch; Nordseite des Spitzberges bei Radowitz; Höchste Terrasse an der südöstlichen Spitze des Burberges; Sommerleithen bei Waltsch (die Blasenräume mit Zeolithen; Natrolith, Chabasit u. mit Überzügen von Hyalith); Höchstes Lager am Cebrischberge bei Radigau. — Hornblende freie *Feldspatbasalte:* Filirschkamm bei Waltsch; Buschberg bei Maschau; Dritte Terrasse des Burberges; Zweite Terrasse an der Nordseite. — Steinberg bei Hermesdorf. — *Limburgit und Augitit*: Links vom Feldwege von

Okenau nach dem Herrgottsstuhl als Gang; 735 m - Spitze bei Schönau; Rednitz bei Duppau (pechglänzend, glasreich; Ziegelhütte zwischen Olleschau und Duppau (wasserhelles Glas recht vorwaltend); Nordwestseite des Hutberges bei Turtsch (Augit wenig, viel lichtes Glas, Hornblende, Biotit, gangförmig); Thalschluſs von Petersdorf nach dem Steinberge.

Von Basalten wurden chemisch untersucht die drei Lager des Burberges 1. das höchste, 2. das mittlere, beides Plagioklasbasalte, 1 mit wenig, 2. mit viel Olivin; 3. das älteste unterste Lager, ein olivinreicher Basanit mit spärlichem Leucit.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.
44,60	21,29	10,51	0,57	11,35	3,51	4,81	0,74	2,65
42,08	20,88	8,77	3,17	12,48	6,85	3,37	0,44	3,18
42,71	16,03	9,31	1,83	14,70	10,44	2,71	0,24	2,78.

Andesite: schon äuſserlich durch ihre lichtere Farbe auffallend; es sind olivinfreie Plagioklasbasalte meist mit Hornblende: Kralenmühle bei Buchau; Sturhübel Unter-Wohlau; Hinter-Heinesdorf (mit Titanit); Nordspitze des Schöbaberges. Gänge im Tuff an der Chaussee bei Olleschau (Duppau) viel Hornblende, welche chloritisiert ist. Apatit u. Biotit frisch. Basis zersetzt. *Phonolith.* Schömitzstein bei Gieshübel Puchstein typischer Hauyn-reicher Phonolith; Wolfstein bei Hermesdorf mit porphyr. Hornblende mit Augit-Magnetitsäumen. Plagioklas reichlich; Langgrün bei Buchau, mit Ausscheidungen von Plagioklas und Hornblende, Apatit und Titanit; Fuſs des Spitzberges von Radowitz mit Hauyn und viel Melanit; Seeberg bei Kaaden (Leucitophyr nach Sauer). (RWi. **40**. 317—50.) SAUER.

H. B. v. Foullon, *Über die Darstellung und die Krystallform einiger Calciumchromate.* Trägt man in eine verd., auf 50—60° erwärmte Lsg. von Chromsäure $CaCO_3$ ein und hört damit auf, wenn gelbe basische Salze sich auszuscheiden beginnen, so liefert diese Lsg., der freiwilligen Verdunstung überlassen, citronengelbe Kryställchen, die zu dem monoklinen System gehören und die Kombination $\infty P\infty$ (100); 0P (001), ∞P (110), P ($\bar{1}11$) und P ($\bar{1}12$) darstellen. Axenverhältnis a : b : c = 1,03113 : 1 : 0,65004. Sie besitzen die Zus.:

CrO_3	SO_3	CO_2	CaO	H_2O
37,57	0,26	0,36	42,36	19,34

$$= Ca_2CrO_5 + 3H_2O.$$

Bei weiterer Verdunstung der Lsg. erscheinen schwefelgelbe Kryställchen auf der Fl. schwimmend, die allmählich in groſser Anzahl zu Boden sinken und vorwiegend aus Zwillingen nach der Querfläche, den Gipszwillingen ähnlich, bestehen. Die Zus. ist folgende:

CrO_3	SO_3	CaO	H_2O
51,52	0,62	29,14	18,84

$= Ca_2CrO_4 + 2H_2O$ nebst 1,33% $(CaSO_4 + 2H_2O)$.

Die Flächenbeschaffenheit der Kryställchen war keine derartige, daſs es möglich gewesen wäre, vollständige exakte Messungen auszuführen. Doch war festzustellen, daſs eine Reihe von Winkelwerten in auffälliger Weise mit jenen des Gipses übereinstimmte. — Diese gipsähnlichen Zwillinge des Calciumchromates erhält man auch, und zwar sofort aus der Lsg., wenn Chromeisenstein mit Natronkalk aufgeschlossen wurde. — Bei weiterer Verdunstung obiger Lsg., u. zwar bei einer Temperatur von 22°, schieden sich orangefarbene Krystallrosetten aus, welche sich deutlich vom Gipstypus unterschieden, frei von jeder Spur Schwefelsäure sich erwiesen, aber auch der Zus. $CaCrO_4.2H_2O$ entsprachen.

Nach diesen Rosetten schieden sich zuletzt noch dunkler gefärbte Krystalle aus von der Formel $CaCrO_4.H_2O$. Eine geringe Menge Calciumsulfat ist beigemengt.

Die Krystalle dieses Salzes sind ziemlich veränderlich in ihrer Form. Was nun den Einfluſs der Temperatur betrifft, so scheiden sich bis 25° C. Krystalle mit $2H_2O$ aus, darüber solche mit $1H_2O$; bei 60—65° C. erschienen aber wieder die gipsähnlichen Zwillinge, nach diesen dunkelorange Blättchen des Salzes mit 1 Mol. H_2O. Die Bildung desselben hängt sonach nicht allein von der Temperatur ab, sondern wohl auch mit von dem Gehalte an H_2SO_4 in der Mutterlauge. Seiner Krystallform nach ist dieses mit $1H_2O$ rhombisch; a : b : c = 0,62960 : 1 : 0,64043. — Durch Einleiten von CO_2 bei normaler Zimmertemperatur in die Lsg. des normalen chroms. Salzes wird wieder so viel Calciumcarbonat abgeschieden, bis $1^1/_2$fach chroms. Calcium entsteht. (RWi. **40**. 420—32.) SAUER.

Analytische Chemie.

Rudolfo Namias, *Automatischer Apparat für Gasanalysen.* Bei häufigen Gasanalysen mit dem ORSAT'schen Apparate ist es störend, daſs man, um die Absorption von Sauerstoff u. Kohlenoxyd durch die Fll. zu bewirken, häufig die Gefäſse heben und senken muſs, damit Gas u. Fl. in innige Berührung kommen. Der in Fig. 35 dargestellte Apparat dient dazu, die Bewegung der in Berührung mit den Fll. stehenden Gase automatisch zu machen. W. läuft aus A. in den oben offenen, unten mit einem Kaukschukstopfen versehenen Cylinder *B*. Über das Rohr *E* ist eine

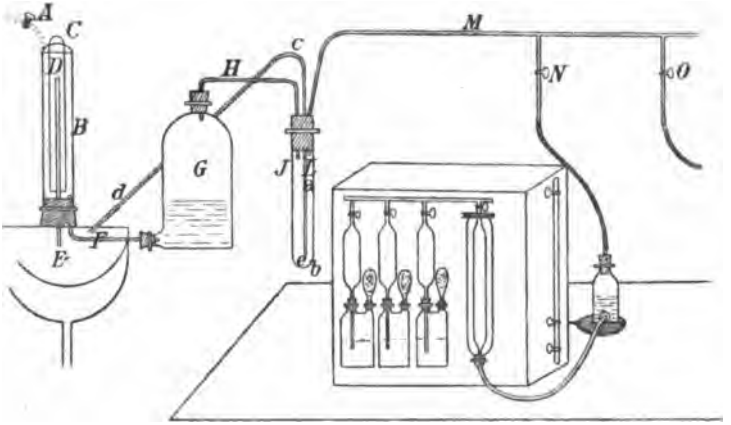


Fig. 35.

weitere, oben geschlossene Röhre *D* gestülpt, u. *E* u. *D* wirken, wenn das W. in *B* hoch genug steht, als Heber und saugen das W. mit gröſserer Geschwindigkeit aus *B*, als es durch *N* zufliefst. Das Gefäſs *B* füllt und leert sich also beständig abwechselnd u. infolge dessen wird in dem damit verbundenen Gefäſse *G* abwechselnd mehr oder minder starker Druck hervorgerufen, der sich vermittels der Sicherheitsröhre *J* und dem Rohre *M* den einzelnen Flaschen *P* des ORSAT'schen Apparates mitteilt. Gelangt durch irgend ein Versehen zu viel W. nach *G* u. *J*, so kann es nicht in die Röhre *M* dringen, weil es vorher mittels des Hebers *ecd* entleert wird. (St. **10**. 788—89. Mailand.) BODLÄNDER.

Otto Förster, *Anwendung der Kjeldahl'schen Methode für die Bestimmung des Nitratstickstoffs und des Gesamtstickstoffs.* Die Beobachtung, daſs die Bestimmung des organischen Stickstoffes nach der KJELDAHL'schen Methode in Ggw. von Nitraten zu hohe Resultate liefert, führte zu zahlreichen Verss., den Nitratstickstoff in eine

Verbindungsform überzuführen, in welche er ohne Verlust bei Behandlung mit Schwefelsäure in Ammoniakstickstoff verwandelt wird. Unter den zu diesem Zweck vorgeschlagenen Mitteln verdient das Verfahren von JODLBAUER (**87**. 92), Nitrierung von Phenolsulfosäure u. Reduktion des Nitroprod. zu einer Amidoverb. durch Zinkstaub, die meiste Beachtung, obwohl bereits von verschiedenen Seiten auf die der Methode anhaftenden Mängel hingewiesen worden ist. Namentlich bildet die Verwendung von Zinkstaub eine Fehlerquelle, Vf. hat daher diesen durch unterschwefligsaures Natrium als Reduktionsmittel ersetzt und nach Beseitigung gewisser anderer Fehlerquellen, welche in dem üblichen Destillationsverfahren begründet sind, recht zufriedenstellende Resultate erhalten. Über diese Arbeiten des Vf.s ist schon früher (**89**. I. 453. **89**. II. 511) nach anderen Quellen referiert worden, u. wir tragen daher hier nur noch nach die Erfahrungen, welche Vf. mit der von anderer Seite empfohlenen Anwendung von Sulfosalicylsäure u. Natriumhyposulfit gemacht hat. Hiernach hat auch Vf. die Überzeugung gewonnen, dafs der Sulfosalicylsäure vor der Phenolsulfosäure der Vorzug zu geben ist, und zwar namentlich auch deshalb, weil bei ihrer Verwendung für chlorhaltige Substanzen innerhalb gewisser Grenzen keine durch das Chlor bedingten Verluste entstehen, daher also ein chlorbindender Zusatz in diesem Falle überflüssig ist. Auch für die Bestimmung des Gesamtstickstoffes würde die Sulfosalicylsäure der Phenolsulfosäure vorzuziehen sein. (LVSt. **38**. 165 bis 194. Versuchsstat. Dahme.) SACHSSE.

P. Vieth, *Butterfettuntersuchungen nach Reichert-Wollny's Methode.* In Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (**89**. II. 303. 517.) hat Vf. weiteres Material als Grundlage für die Beurteilung des Butterfettes gesammelt.

Butterfett, wie es im Sommer 1888 von Kiel aus einer gröfseren Anzahl von Chemikern zur Untersuchung zugesandt wurde und früher für die flüchtigen Fettsäuren 31,6—32,1 (WOLLNY) ergeben hatte, lieferte am 19/9. 89. 31,8, am 12/12. 89. 32,2 und am 15/4. 90. 32,0 ccm. *Schleswig-Holstein'sche Handelsbutter* (29 Proben aus zwei Meiereien) gab sechsmal Resultate, welche unter die früher als niedrigste Grenze angenommene Zahl 25 (nämlich 21,7—24,7 ccm) fielen; diese Butterproben stammen aus der Zeit, in welcher in Schleswig-Holstein die meisten Kühe sich dem Ende der Laktationsperiode nähern. Doch scheinen auf das Resultat noch andere Einflüsse, z. B. Haltung u. Ernährung des Viehes eingewirkt zu haben. *Dänische Butter* (3 Proben) lieferte 29,8, 28,8 u. 29,9 ccm, Französische Butter (39 Proben) 26,9—30,8 ccm, in *London fabrixierte Butter* vom 30/7. bis 12/11. 89. 25,8—27,1 ccm und vom 25/3. bis 24/6. 90. 27,2—30,0 ccm. Eine Probe Butter aus einer kleinen Privatmeierei (England) erforderte nur 25,0 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. — Aufser diesen Handelsproben wurde aus selbst dargestelltem Rahm gewonnene Butter unters. Zwei aus einer in der Grafschaft Sussex gelegenen Sammelmolkerei stammende Rahmproben lieferten Butter mit 28,5 u. 28,6 ccm. Bei weiteren 55 Butterproben, welche aus Rahm von Milch der aus der Begüterung der „Aylesbury-Dairy Comp." gehaltenen Kühe gewonnen, u. zwar indem Abendmilch des einen und Morgenmilch des folgenden Tages gemischt und sofort nach dem Morgenmelken entrahmt wurde, zeigte es sich, dafs 1889 wie 1890 im Monat Februar und März die flüchtigen Fettsäuren abnorm niedrig waren, dafs sie im April die normale Grenze von 25 erreichten und sich im Mai und Juni über derselben erhielten. Im Jahre 1888 hatte das aus solchem Rahm gewonnene Butterfett ebenfalls sehr niedrige Resultate gegeben. Vom 11/6. 89. bis 30/6. 90. schwanken die Zahlen von 21,3—26,2 ccm. Gründe für diese aufsergewöhnliche Zusammensetzung des betr. Butterfettes kann Vf. nicht auffinden. Die Verhältnisse, unter denen die in Betracht kommenden Kühe gehalten wurden, sind stets dieselben geblieben, eine Veränderung im Bestande der Herde trat nur Ende August ein; ein Einfluſs, welchen eine überwiegende Anzahl altmilchender Kühe auf die Zusammensetzung des Butterfettes etwa hätte ausüben können, ist eben-

falls ausgeschlossen, ebensowenig kann in der Art der Fütterung ein Einfluſs gefunden werden. Vielleicht sind es geologische Verhältnisse, welche hierbei eine Rolle spielen. (MZ. **19**. 721—24. London.) PROSKAUER.

S. M. Babcock, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* 18 g Milch werden in ein langhalsiges Fläschchen gebracht, dessen Inhalt ca. 45 ccm beträgt, u. an dessen Halse eine Skala von 0—10 (in 50 Teilstrichen) sich befindet. Jeder Teil der Skala entspricht 0,4 ccm, u. fünf dieser Abteilungen sind gleich 1% Fett, wenn 18 g Milch im Fläschchen enthalten sind. Hierbei wird angenommen, das D^{15}. des Butterfettes 0,9 ist. Die Pipette, mit welcher die Milch abgemessen wird, faſst bis zur Marke 17,6 ccm Milch, von der 17,5 ccm in die Probeflasche gelangen. Bei einer durchschnittlichen D. der Milch von 1,032 sind 17,44 ccm derselben zu einer Prüfungsmenge von 18 g erforderlich. Zu obigem Milchquantum werden aus einem Meſscylinder 17,5 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,82 oder enthaltend 90% H_2SO_4) hinzugefügt u. durch leichtes Schütteln mit der Milch vermischt. Die Masse bleibt einige Zeit stehen, wobei sich das Fett als schmutziger Rahm auf der Oberfläche zu sammeln beginnt, wird dann auf 200° F. (93,3° C.) in einem an einer Zentrifuge angebrachten Wasserbade erwärmt u. zentrifugiert. Das Fett auf der Oberfläche wird nunmehr in der Weise gereinigt, daſs die Flaschen bis an den Hals mit h. W. gefüllt, wieder zentrifugiert und nochmals bis zum 7. Teilstrich mit h. W. versetzt werden. Schlieſslich wird die Fettschicht an der Skala abgelesen. Nach dieser Methode läſst sich der Fettgehalt bis auf 0,1% genau bestimmen. Auch kann man mittels derselben den Fettgehalt im Rahm, in Molken, in Mager- u. Buttermilch feststellen. Bei der Untersuchung von kondensierter Milch werden 8 g derselben mit 10 ccm W. u. 17,5 ccm der Säure gemischt und sodann zentrifugiert. Beim Käse werden 5 g desselben in einem Fläschchen mit 18 ccm W. und 18 ccm Säure gemischt. Vergleichende Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Babcock	Gravimetr.
Rahmkäse	57,05	56,80% Fett
Kondensierte Milch . .	9,65	9,47 „ „
Gewöhnlicher Käse . .	34,87	35,46 „ „
Gewöhnlicher Käse . .	33,73	33,77 „ „

(Bull. Agr. Stat. Univ. Wisconsin. 1890. Nr. 24. Juli; MZ. **19**. 746—48.) PROSKAUER.

A. Stutzer u. **O. Reitmair**, *Die Bestimmung von Fuselöl im Spiritus.* Die Vff. haben die Ermittelung des Fuselöles einer neuen Prüfung unterzogen und sich die Aufgabe gestellt, den Fuselgehalt nicht nur in Trinkbranntweinen, sondern auch in hochprozentigen Spritsorten genauer zu bestimmen. Der Raffinationswert der Spritsorten wird bekanntlich durch ganz minimale Mengen von Fusel beeinfluſst, u. bei der Unters. eines 95%igen A. werden durch die erforderliche Verd. auf 30% oder 20 Vol.-% kleine Beobachtungsfehler 2,5—3 mal so groſs, wie bei einem Trinkbranntweine mit 30—40% A. Die Vff. bedienten sich sowohl des TRAUBE'schen Kapillarimeters, wie auch des Schüttelapparates nach ROESE, letzteren in der von W. FRESENIUS beschriebenen Form. Die Genauigkeit des gröſseren Apparates ist eine 2½ mal so groſse, wie bei den früher gebräuchlichen. Die Vff. vers. fernerhin eine genauere Bestimmung dadurch zu ermöglichen, daſs das Fuselöl im Sprit angereichert wurde unter Entfernung eines Teiles des reinen A. durch fraktionierte Dest. mit oder ohne calcinierter Pottasche. Eine Konzentration auf das Zehnfache konnte dadurch erreicht werden, vorausgesetzt, daſs der Fuselgehalt des Sprits 0,10% nicht überstieg. Der K. war nur wenig höher als derjenige des absoluten A. (78,5—78,7°) u. blieb konstant bis fast zu Ende der Dest. Die Destillate zeigten 95—96 Vol.-%.

Betreffs des TRAUBE'schen Kapillarimeters kommen die Vff. auf grund ihrer Verss. zu der Ansicht, daſs dasselbe wegen der einfachen Handhabung u. schnellen Ausführbarkeit der Unterss. in vielen Fällen zu einer allgemeinen Orientierung über

den Fuselgehalt eines Sprits recht gute Dienste leistet, dafs jedoch, in gleicher Weise wie bei Branntweinunterss., das Schüttelverfahren auch für die Prüfung von Sprit zuverlässiger u. sicherer ist.

Nach umfassenden, experimental-kritischen Unterss. über die Schüttelmethode im allgemeinen (Temperaturkorrektion, Feststellung der Basis mit reinem A., Vol.-Vermehrung des Chlfs. durch Amylalkohol), ferner über die Anreicherung geringer Mengen von Fuselöl im Sprit durch fraktionierte Dest., über die fraktionierte Dest. bei Ggw. gröfserer Mengen von Amylalkohol u. schliefslich über verschiedene Proben von Feinsprit, gelangen die Vff. zu nachstehender Vorschrift über den Gang der Untersuchung:

Die Fuselbestimmung durch Ausschütteln mit Chlf. ist zuerst in gewöhnlicher Weise nach der Dest. des Sprits mit KOH in dem verd. (30% ig.) Destillat vorzunehmen. Ergiebt die Unters. ein zu hohes Resultat (mehr als 0,15 Vol.-% Fusel), so begnüge man sich nicht mit der erreichten Genauigkeit. Findet man aber weniger als 0,15 Vol.-% Fusel, so bringt man 1000 ccm Sprit und 100 g trockene Pottasche (bei Sprit unter 90 Vol.-% noch mehr) in einen grofsen Fraktionskolben u. destilliert nach Verlauf einiger Stunden im Salzbade. Die zuerst übergehenden 500 ccm werden gemeinschaftlich aufgefangen, später jede weiteren 100 ccm getrennt. Nachdem alles abdestilliert ist, läfst man den Kolben erkalten, fügt zum Inhalte desselben 200—250 ccm W., dest. aus einem Paraffinbade nochmals 100 ccm ab und vereinigt dieses mit Destillat mit der letzten Fraktion. Nun wird jede Fraktion für sich auf 30 Vol.-%, verd. u., mit der letzten Fraktion beginnend, einzeln im Schüttelapparate unters.

Die Verd. auf 30 Vol.-% mufs möglichst genau sein; innerhalb der äufsersten Grenzen 29,95 u. 30,05 Vol.-%. (Durch 0,1 Vol.-% A. kann die Steighöhe des Chlfs. um 0,03 ccm, entspr. 0,0084 Vol.-% Fuselöl verändert werden.) Der Schüttelapparat gestatte 250 ccm 30% ig. A. mit 50 ccm Chlf. auszuschütteln. Das mittlere, engere Rohr des Apparates soll von 50—56 ccm in 0,05 ccm geteilt sein und die genaue Schätzung von 0,01 ccm ermöglichen. Die Temperatur während des Abmessens der Fll. und Ablesens der Voll. darf nur zwischen 14,5 u. 15,5° schwanken. Die Umrechnungen erfolgen auf Normaltemperatur 15° u. ist für je 0,1° Temperaturdifferenz 0,01 ccm bei einer Temperatur von 14,6—14,9° zum abgelesenen Vol. hinzuzuaddieren, bezw. bei 15,1—15,4° davon abzuziehen. — Die Vff. empfehlen, zur Gewinnung vergleichbarer Zahlen bei Unters. verschiedener Spritsorten nicht nur die bei dem jeweiligen A.-Gehalt gefundene Fuselmenge anzugeben, sondern aufserdem den Fuselgehalt auf je 100 Vol.-% A. zu berechnen. (ZAng. 1890. 522—31. Bonn. Landw. Vers.-Stat.) Hefelmann.

Technische Chemie.

Oscar Guttmann, *Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation.* Der zur Verwendung gelangende Natronsalpeter enthält 96—97% $NaNO_3$, u. man kauft ihn jetzt meistens mit einem Maximalgehalte von 1% NaCl. Nach der Theorie verläuft der Salpetersäureprozefs nach der Gleichung:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Dies ist aber nur im kalten Zustande oder bei mäfsiger Wärme der Fall, bei höherer Temperatur setzen sich 2 Mol. $NaNO_3$ mit 1 Mol. H_2SO_4 wie folgt um:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + Na_2SO_4.$$

Da man in der Praxis jedoch wegen der Gefahr, welche das feste Na_2SO_4 in der Hitze für die Eisengefäfse u. Thonwaren involviert, den Prozefs nicht im Sinne der zweiten Gleichung leiten darf, so arbeitet man mit einem Überschusse an H_2SO_4,

wodurch fortwährend $NaHSO_4$ und $NaSO_4$ nebeneinander entstehen. Das NaCl des Salpeters setzt sich mit H_2SO_4 wie folgt um:

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4;$$

die gebildete HCl verwandelt die bereits entstandene HNO_3 in NO_2 nach der Gleichung:

$$HCl + HNO_3 = NO_2 + Cl + H_2O.$$

Je kühler die Vorlagen bisher gehalten wurden, u. je langsamer man destillierte, umsomehr NO_2 u. Cl gingen in die Salpetersäure über; starke Kühlung der Vorlagen u. langsames Destillieren erheischte jedoch das bisherige Verfahren, da die Gefahr des Überschäumens stets vorhanden war. Vf. erkannte den Grund der bisherigen mangelhaften Resultate in der falschen Form der Vorlagen, flaschenförmige Thongefäße, Tourilles genannt, und ersetzte diese durch eine lotrecht stehende Kühlschlange aus Steinzeug der Fabrik von ROHRMANN. Die Röhren der Kühlschlange besitzen nur 8 mm Wandstärke u. besitzen anderen Erzeugnissen gegenüber eine wesentlich vermehrte Kühlfähigkeit und ein vorzügliches Verhalten gegenüber dem fortwährenden Wechsel von starker Hitze und in Bewegung befindlicher kalter Luft. Der Durchmesser ist so gewählt, daß er die verhältnismäßig größte Kühlfläche u. doch genügend Raum bietet, um den nicht kondensierten Gasen neben der HNO_3 freien Abzug zu gestatten. Jede Röhre ist abwechselnd oben und unten durch einen Bogen mit dem nächsten Rohre verbunden, und jedes Röhrenpaar mündet in einen Bogen, welcher durch einen Säureverschluß mit einem für je zwei Batterien gemeinsamen Ableitungsrohre verbunden ist, das wieder in ein Sammelgefäß mündet. Das letzte Rohr der Batterie führt zu einem LUNGE-ROHRMANN'schen Plattenturm, wohin auch die aus dem Sammelgefäße aufsteigenden Gase geleitet werden. Die Kondensations- wie die Ablaufrohre sind zur Vermeidung zu vieler Kittstellen aus 2,5 m langen Stücken hergestellt. Mit Hilfe dieser Batterie kann man die Destillation beliebig hoch treiben, da die Rohre weniger leicht springen, als die Tourilles, u. da die HNO_3 fortwährend abgeleitet wird, so entsteht die Folge, daß NO_2, Cl u. W. in Gasform bleiben und nahezu vollständig in den Turm gehen. Die so gewonnene Säure enthält bis über 94% Monohydrat u. je nach der Aufmerksamkeit der Betriebsüberwachung bis unter 1% NO_2. Es ist überflüssig, die aus einzelnen Röhrenpaaren (wie früher bei den Tourilles) kommende Säure gesondert aufzusammeln, da sie bei sämtlichen nahezu dieselbe Stärke hat, noch viel weniger ist es nötig, direkt auf schwache Säure zu arbeiten. — Vf. hat ferner die Konstruktion der Retorten zur Dest. so geändert, daß das Überschäumen verhindert wird u. etwa angegriffene Teile bequem ausgewechselt werden können, während das Disulfat selbstthätig abläuft. Außerdem sind die Retorten gekuppelt, so daß ein Minimum von Raum nötig wird. Die Einmauerung der Retorten paßt sich gleichfalls dem Hauptzwecke der Anlage an, nämlich so heiß und so rasch als möglich zu arbeiten. Die Fabrikationsdauer wird auf die Hälfte herabgesetzt. Die Ersparnis an Retorten, Batterien u. Gebäuden beträgt gegenüber einer Anlage alten Systems 80 000 M. Die Verbesserung des Vfs. geht aus folgender vergleichenden Übersicht hervor:

Tägliche Erzeugung von ca. 1700 kg starker Salpetersäure	Bestes altes System	GUTTMANN's System
Anzahl der Retorten	8	4
Anzahl der Kondensationsbatterien	8	4
Erforderliche Gebäudefläche . .	447 qm	122 qm
Qualität der Salpetersäure . . .	alle Stärken von 42—93% HNO_3	93—94% HNO_3
Gehalt an Untersalpetersäure . .	3—7%	1—2%

(ZAng. 1890. 507—9.) HEFELMANN.

R. Kayser, *Die Herstellung von mit Silber belegten Spiegeln.* Das Glas muſs unmittelbar nach dem Bezuge aus der Glashütte oder Polieranstalt verwendet werden, weil die Gläser sonst häutig werden. Zur Herstellung des Silberspiegels dienen zwei Lagg., deren eine bereitet wird, indem man 10 g Silbernitrat in 50 ccm dest. W. l., reine NH_3-Lsg. zufügt bis zur Klärung und dann tropfenweise unter Umrühren eine Lsg. von Silbernitrat, bis schwache Opaleszenz entstanden ist; man füllt zum Liter auf u. läſst absetzen. Die andere Lsg. stellt man her, indem man 20 g Seignettesalz u. 20 g weiſsen Kandiszucker in 200 ccm dest. W. l., eine Lsg. von 4 g $AgNO_3$ in 20 ccm dest. W. zufügt, ½ Stde. kocht, zum Liter auffüllt und filtriert. Die Versilberung erfolgt in einem Raume, der 25—30° warm ist, durch Aufgieſsen einer Mischung aus gleichen Vol. beider Lagg. in gleichmäſsiger Dicke nach 15—20 Minuten langem Stehen. Man wäscht mit dest. W. u. überzieht mit einem Schutzlack von Rubinschellack in Weingeist. Die sämtlichen Reagenzien müssen absolut chlorfrei sein, weil sonst Schleier in der Versilberung auftreten. Das Seignettesalz muſs auf einen Gehalt an Thonerde geprüft werden. (ZAng. **90**. 541—42. Nürnberg.) BODLÄNDER.

J. Keep, Mabery u. D. Vorce, *Über den Einfluſs des Aluminiums auf Gußeisen.* Ein kurzer Auszug der schon früher (**88**. 1517) beschriebenen Arbeit der Vf. Angefügt ist noch die Notiz, daſs Eisen mit einem Gehalte von 17% Aluminium nicht mehr magnetisch ist, und daſs bei geringerem Aluminiumgehalte seine Eigenschaft, vom Magnet angezogen zu werden, schwächer ist als die des reinen Eisens. Auf dieses Verhalten kann eine ziemlich genaue Schätzung des Aluminiumgehaltes von Eisen gegründet werden. (EM. **46**. 125 u. 237; Ir. **32**. 262; BHZ. **49**. 324—26.) BODLÄNDER.

G. Heinzelmann, *Über den Wert der Fluſssäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, neutraler und saurer schwefligsaurer Salze zur Vergärung von Dickmaischen.* Ebensowenig wie bei der Melassegärung konnte Verfasser bei Laboratoriumsversuchen mit konzentrierten Maltoselsgg. einen wesentlich günstigen Einfluſs von Fluſssäurezusatz erkennen. Zwar wurde die Säurebildung etwas vermindert, aber schon eine geringe Menge HF verzögert die Gärung wesentlich. Kieselfluorwasserstoffsäure wirkt ebenso wie Fluſssäure, nur muſs man die doppelte Menge anwenden. SO_2, am besten in Form des neutralen Natronsalzes angewandt, hat eine weit stärkere antiseptische Kraft als die beiden Fluorverbb., die SO_2 verschwindet zum gröſsten Teil während der Gärung. (ZSp. **13**. 267—69.) BODLÄNDER.

R. Kayser, *Über die Zusammensetzung gallisierter Weine.* Vf. giebt die Untersuchungsresultate notorisch gallisierter Weiſsweine aus verschiedenen Weinbaugebieten Deutschlands bekannt, welche deshalb Interesse beanspruchen, weil bisher in der Litteratur über die Zus. notorisch gallisierter Weine nur wenig zuverlässiges Material vorliegt. Die nachfolgenden Zahlen beziehen sich auf Gramme in 100 ccm Wein bei 15°. Bei Berechnung der FEHLING'schen Lsg. reduzierenden Substanzen ist die ALLIHN'sche Tabelle zu grunde gelegt.

Unterfranken.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Weingeist	7,6	7,9	8,4	6,9	7,2	6,7	8,7	7,8
Extrakt	1,92	1,90	2,00	2,10	2,05	1,84	2,20	2,14
Mineralstoffe	0,19	0,18	0,19	0,19	0,20	0,17	0,16	0,19
Säure	0,58	0,62	0,54	0,58	0,48	0,64	0,46	0,58
Phosphorsäure	0,017	0,014	0,018	0,013	0,015	0,022	0,014	0,013
Fehl. Lsg. reduz. Subst. .	0,15	0,12	0,17	0,14	0,20	0,18	0,22	0,16
Chlornatrium	0,007	0,007	0,004	0,010	0,003	0,002	0,007	0,005
Nitrate	n. nw.	nw.	nw.	nw.	n. nw.	n. nw.	nw.	n. nw.

Rheinpfalz.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Weingeist	8,2	7,6	7,8	8,2	6,6	9,2	8,7	8,8
Extrakt	2,2	1,8	2,0	1,7	2,4	2,0	1,9	1,8
Mineralstoffe	0,17	0,20	0,16	0,21	0,20	0,18	0,19	0,17
Säure	0,57	0,60	0,50	0,48	0,68	0,52	0,50	0,48
Phosphorsäure	0,014	0,018	0,020	0,016	0,014	0,015	0,024	0,012
Fehl. Lsg. reduz. Subst.	0,20	0,18	0,10	0,12	0,32	0,16	0,18	0,12
Chlornatrium	0,002	0,008	0,012	0,020	0,003	0,005	0,006	0,008
Nitrate	n. nw.	nw.	nw.	nw.	n. nw.	n. nw.	nw.	nw.

Rheinhessen.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Weingeist	7,9	8,4	8,6	8,2	7,6	7,0	8,2
Extrakt	2,0	2,2	1,8	2,2	1,8	2,0	2,2
Mineralstoffe	0,18	0,20	0,18	0,20	0,17	0,16	0,17
Säure	0,58	0,02	0,06	0,48	0,52	0,56	0,44
Phosphorsäure	0,014	0,016	0,012	0,018	0,017	0,014	0,021
Fehl. Lsg. reduz. Subst.	0,20	0,18	0,22	0,10	0,12	0,08	0,28
Chlornatrium	0,004	0,009	0,001	0,006	0,016	0,003	0,004
Nitrate	n. nw.	nw.	n. nw.	n. nw.	nw.	n. nw.	n. nw.

Rheingau.	1.	2.	3.	4.
Weingeist	7,6	8,2	6,8	8,4
Extrakt	2,2	2,4	2,2	1,8
Mineralstoffe	0,20	0,21	0,19	0,018 (0,18? d. R.)
Säure	0,56	0,48	0,50	0,52
Phosphorsäure	0,017	0,014	0,012	0,011
Fehl. Lsg. reduz. Subst.	0,18	0,26	0,12	0,14
Chlornatrium	0,002	0,002	0,014	0,001
Nitrate	n. nw.	n. nw.	nw.	n. nw.

Elsaſs-Lothringen.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Weingeist	7,2	6,6	6,5	8,2	6,7	8,4
Extrakt	2,0	2,2	1,7	1,8	1,8	2,1
Mineralstoffe	0,016 (0,16?)	0,018 (0,18?)	0,17	0,17	0,18	0,18
Säure	0,58	0,62	0,68	0,54	0,50	0,62
Phosphorsäure	0,011	0,010	0,014	0,006	0,008	0,014
Fehl. Lsg. reduz. Subst.	0,12	0,16	0,10	0,20	0,16	0,20
Chlornatrium	0,004	0,006	0,002	0,018	0,004	0,005
Nitrate	n. nw.	n. nw.	n. nw.	nw.	n. nw.	n. nw.

Baden.	1.	2.	3.	*Moselgebiet.*	1.	2.
Weingeist	8,4	7,2	7,4		7,8	8,2
Extrakt	2,1	1,6	1,8		1,6	1,8
Mineralstoffe	0,20	0,17	0,16		0,14	0,17
Säure	0,56	0,48	0,50		0,78	0,80
Phosphorsäure	0,016	0,010	0,011		0,022	0,028
Fehl. Lsg. reduz. Subst.	0,16	0,10	0,18		0,16	0,18
Chlornatrium	0,002	0,002	0,004		0,004	0,012
Nitrate	n. nw.	n. nw.	n. nw.		n. nw.	nw.

(n. nw. = nicht nachweisbar; nw. = nachweisbar.)

Die Zus. der gallisierten Weine ist in allen Fällen eine solche, wie sie auch nicht gallisierte Weine der betr. Weinbaugebiete zeigen. Der Gehalt an Nitraten und Chloriden steht in innerem Zusammenhange, da beide dem bei der Bereitung der Zuckerlsg. verwendeten W. entstammen. (ChZ. **14**. 1201—2.) HEFELMANN.

R. Prior, *Sudversuche mit Patentfarbmalz.* Die Verss. wurden mit dem sogen. Patentfarbmalze von L. Rübsam in Bamberg ausgeführt, unter Verwendung eines ziemlich lichten, guten Darrmalzes. Die Analysen der Malze ergaben:

	Darrmalz	Patentfarbmalz
Wasser	2,89%	4,64%
Extrakt	76,62 „	66,97 „
Maltose im Extrakte	65,72 „	77,14 „
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,52	1 : 0,29
Milchsäure	0,38%	1,10%
Auflösungszeit des Malzes	20 Min.	—
Hl-Gewicht des Malzes	52,62 kg	43,75 kg.

Aus seinen Sud- u. Gärverss. zieht Vf. folgende Schlufsfolgerungen: 1. Die unter Zusatz von Patentfarbmalz erzeugten Würzen sind ärmer an Maltose u. Stickstoffsubstanzen, hingegen reicher an Dextrinen, Röstprodd. u. Säure, als die aus einem helleren Darrmalze allein dargestellten. 2. Die in dem Extrakte der Patentfarbmalzwürzen enthaltenen Stickstoffverbb. scheinen weniger zur Ernährung der Hefe geeignet, als diejenigen der Darrmalzwürzen. 3. Die Patentfarbmalzwürze enthält vergärbare Dextrine, jedoch ist noch unentschieden, ob dieselben in dem Farbmalze präexistieren oder während des Maischens durch Einw. der Diastase entstanden, oder ob nur Dextrine vorhanden sind, welche durch die Hefe invertiert u. hierdurch vergärbar werden. 4. Die mit Patentfarbmalz bereiteten Würzen dunkeln während des Kochens ganz erheblich nach, so dafs nach den Verss. in der Praxis zur Erreichung desselben Farbentones die 3—3½ fache Menge im Vergleiche mit gewöhnlichem gutem Farbmalze erforderlich ist. 5. Durch den Zusatz von Patentfarbmalz wird der Vergärungsgrad des Bieres nicht vermindert, wahrscheinlich aber um eine Kleinigkeit erhöht. Der höhere Gehalt an Röstprodd. im Extrakte des Bieres II spricht für die Einflufslosigkeit der Röstprodd. auf den Vergärungsgrad. 7. Der vollmundige u. malzige Geschmack des mit Patentfarbmalz erzeugten Bieres ist nicht durch die absol. Extraktmenge, sondern durch gewisse, im Extrakte enthaltene Stoffe bedingt. Aus den bei den Verss. gewonnenen Ausbeuten weist Vf. rechnerisch nach, dafs beim Patentfarbmalze die praktische Ausbeute bedeutend hinter der theoretischen zurückbleibt.

Die Zusammensetzung der Versuchswürzen u. der daraus nach zweimonatl. Lagern zum Konsum gewonnenen Biere war die folgende:

	Würze I	Bier I	Würze II	Bier II
Spez. Gew.	1,0534	1,0201	1,0525	1,0191
Extrakt	13,47 %	6,86 %	13,25 %	6,66 %
Maltose	9,25 „	2,41 „	8,92 „	2,23 „
Dextrin	1,96 „	2,85 „	2,47 „	2,46 „
N-Substanz	0,572 „	0,394 „	0,537 „	0,469 „
Milchsäure	0,104 „	0,17 „	0,129 „	0,20 „
Farbe (Zehnteljodlsg.)	3,5 ccm	4,1 ccm	9,56 ccm	7,7 ccm

	Bier I	Bier II
Alkohol	3,21 %	3,43 %
Glycerin	0,12 „	0,11 „
Asche	0,25 „	0,25 „
P_2O_5	0,075 „	0,085 „
Wirklicher Vergärungsgrad	49,07 „	49,73 „
Scheinbarer „	61,32 „	62,56 „.

(Ber. Vers.-Stat. f. Brauerei. Nürnberg. Febr.; VNa. 5. 66—68.) Proskauer.

Schlufs der Redaktion: den 7. Okt. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 18. 29. Oktober.

Apparate.

Johann Fiumi, *Flasche zum Aufbewahren von Schwefelwasserstoffwasser.* Die etwa $^1/_2$ l fassende Flasche (Fig. 36) von dunkelgelbem Glase trägt am Halse eine Schale *a*, mit Abguſs eingeschmolzen. Wenn die Flasche mit H_2S-Wasser gefüllt ist, wird sie mit dem Stöpsel geschlossen und der Hals, der einen Abguſs hat, mit einer kleinen Glasglocke *b* bedeckt. Um den Zutritt der Luft zu verhindern, gieſst man in die am Halse eingeschmolzene Schale eine 4—5 mm hohe Schicht einer Mischung aus gleichen Teilen Glycerin u. Wasser. Diese Mischung gieſst man ab, wenn man das H_2S-Wasser benutzen will, und verwendet dieselbe neuerdings zum Verschlusse. In solcher Flasche konserviert sich das H_2S-Wasser Monate lang unverändert und vollkommen hell. (ChZ. **14**. 1063.) HEFELMANN.

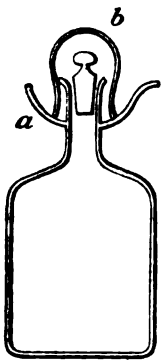


Fig. 36.

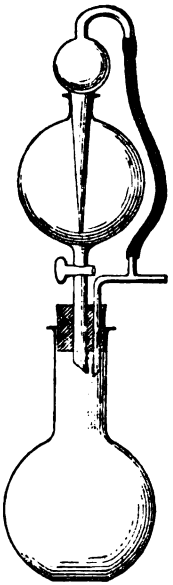


Fig. 37.

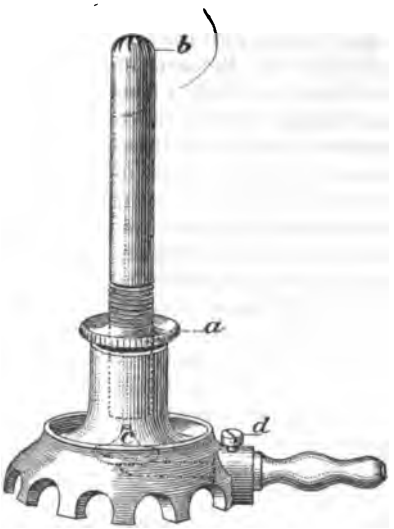


Fig. 38.

H. Wilde, *Vorlesungsapparat für Wasserstoff u. Kohlensäure* (Fig. 37). Derselbe ist eine Vereinfachung des früher beschriebenen Apparates zu gleichen Zwecken (**89**. I. 461). Derselbe besteht aus einem sogen. doppeltstarken Kolben von DESAGA-Heidelberg, auf welchem mit Hilfe eines zweifach durchbohrten Gummistopfens ein MARIOTTE'scher Trichter, sowie eine Gasableitungsröhre aufgesetzt ist. Den Kolben füllt man fast ganz mit Marmor oder Zn an und läſst nunmehr durch vorsichtiges Öffnen des Trichterhahnes Säure konstant eintreten, wodurch eine ebenso konstante

Gasentwickelung eintritt. Da die Säure dauernd mit dem Gasentwickelungsmaterial in Berührung ist, erfolgt eine vollständige Umsetzung. Der Apparat arbeitet ökonomisch, ist sehr stabil u. kann mit ihm jeder praktisch vorkommende Druck ohne weiteres überwunden werden. Soll die Gasentwicklung nur eine sehr schwache sein, so setzt man in den Stiefel des Tropftrichters ein enges Ausflufsröhrchen, damit die Säure in dünnem Strahl, resp. schnell aufeinander folgenden Tropfen austritt. Folgen die einzelnen Tropfen langsam, so ist der Druck nicht ganz konstant, sondern es tritt nach dem Einfall jedes Tropfens ein Anwachsen des Druckes ein. An Stelle des engen Ausflufsröhrchens kann man sich zur Erzeugung konstanten Druckes auch verd. Säuren (Normalsäuren) bedienen. (ChZ. **14**. 1063.) HEFELMANN.

Karl Meifsner (Leipzig), *Neue Form des Bunsenbrenners* (Fig. 38). Der in den Fufs einmündende u. durch Schraube *d* gehaltene Röhrenansatz endet in das Kegelstückchen *c*, durch welches das Gas in das Brennerrohr tritt. Letzteres läfst sich mittels Scheibe *a* nach Belieben mehr oder weniger tief in den Brennerfufs einschrauben u. stöfst in seiner tiefsten Stellung auf die Basis des Kegelstückchens *c*. In dieser Stellung des Rohres ist also der durch die Auskehlungen des Fufses zuströmenden Luft der Eintritt in das Brennerrohr versperrt, so dafs die Flamme leuchtend brennt. Durch einfache Drehung des Brennerrohres hat man es in der Hand, die Flamme mehr oder weniger zu entleuchten, bis bei bestimmter Stellung des Rohres die bläuliche, rufsfreie Flamme erhalten wird. Die obere Austrittsöffnung des Brennerrohres hat, wie die Abbildung zeigt (Fig. 38 vor. S.), die Form eines achtstrahligen Sternes, durch welche ein Zurückschlagen selbst der kleinsten Flamme wesentlich verhindert wird. Bei 30 mm Gasdruck und 1,25 mm Brennerlochweite war der Gasverbrauch 90 l pro Stunde. Der Brenner ist gesetzlich geschützt. (ChZ. **14**. 1205.) HEFELMANN.

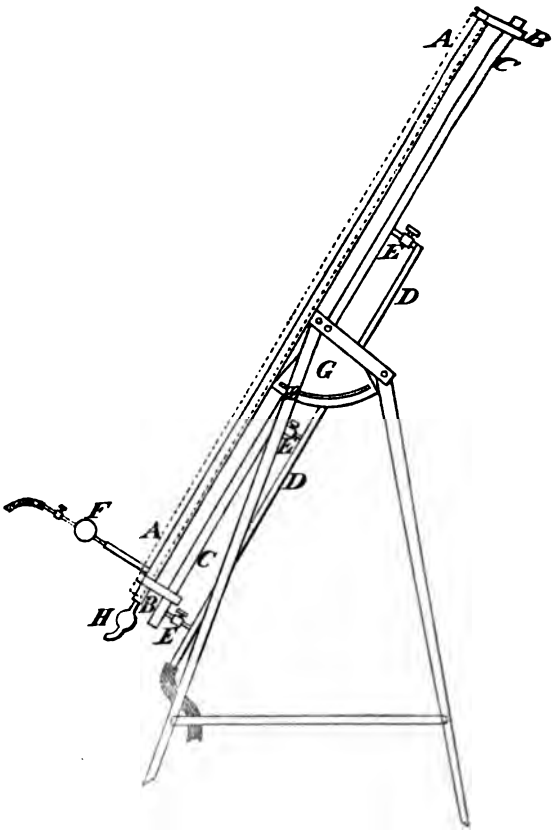


Fig. 39.

Friedrich C. G. Müller, *Die manometrische Bestimmung von Gas- u. Dampfdichten* (vgl. **90**. I. 749). Bei der ursprünglichen Ausarbeitung des Verfahrens hatte Vf. zunächst Unterrichtszwecke im Auge. Es gelang, die DD. l. sd. Fll., einschliefslich des W. in einer einfachen, weithin sichtbaren Weise unabhängig von Temperatur

und Luftdruck bis auf die zweite Dezimale genau in je fünf Minuten zu bestimmen. Vf. hat vers., die Apparate auch für hoch sd. Fll. u. zum bequemen Gebrauche im Laboratorium einzurichten. Das zu unters. Gas wird in eine wenigstens 1 m lange, unten geschlossene, oben offene, nahezu senkrecht aufgestellte Röhre eingeschlossen. Ist es schwerer als die Luft, so veranlafst es am Boden der Röhre einen Druck nach unten, ist es leichter, einen nach oben gerichteten Druck. Durch Messung jener Drucke ergiebt sich ohne weiteres das Volumgewicht der in der Druckröhre eingeschlossenen Gase. Zur Messung dient ein Äthermanometer von ausreichender Empfindlichkeit. Für hoch sd. Fll. benutzt Vf. ein Druckrohr *A* von Eisen, ein Gasleitungsrohr von 1,5 m Länge u. 15 mm lichter Weite, welches innen emailliert ist (Fig. 39 s. vor. Seite). Dasselbe ist durch die Verbindungsplatten *B* mit der eisernen Röhre *C* zusammengehalten. C ist fest mit *B* verschraubt, *A* ist dagegen drehbar und kann herausgenommen werden. *C* enthält auf der *A* zugewendeten Seite in Abständen von je 30 mm Gasausströmungslöcher von 1 mm Durchmesser. Das Gas wird durch drei Rohre *E* in die drei gleichen Abteilungen des Rohres *C* eingeführt. Das ganze Röhrensystem ist auf einem zusammenlegbaren Eisendreifufs um eine mitten an *C* befestigte Axe drehbar. Mittels einer Klemmschraube und des an der Drehaxe befestigten Quadranten *G* läfst es sich unter jeden beliebigen Neigungswinkel feststellen, für gewöhnlich unter etwa 70°. Über *A* wird zum Zusammenhalten der Wärme eine punktiert angedeutete Eisenblechrinne gelegt. *A* kann bei Tagesdruck des Leuchtgases auf 7—800°, nach Verstopfen der Hälfte der Brennlöcher leicht auf 500° gebracht werden. — Zur Verb. mit dem Manometer ist *A* unten mit einem emaillierten, 150 mm langen, 10 mm weiten, rechtwinkligen Rohransatz versehen, in welchen das Kugelrohr *F* mittels Kork befestigt ist. *F* enthält einen Hahn u. steht mittels Schlauch mit dem Manometer in Verb. Das *Manometer* besteht im wesentlichen aus einer wagerechten, in der Mitte sehr wenig nach unten gebogenen, halb mit Ä. gefüllten Glasröhre. Die Figg. 40 u. 41 stellen dasselbe in Vorder- u. Oberansicht dar. Die messende Fl. besteht aus zwei durch ein Stück dicken Schlauch verb. dickwandigen Glasröhren *A* von 400 mm Länge u. 4 mm Weite, welche mathematisch gerade sein sollen. Die Röhre wird mit durch Alkanna gefärbten Ä. halb gefüllt und dann mittels der Fufsschraube *F* der ganze Apparat so gestellt, dafs der eine Meniskus des Ätherfadens auf dem nahe der Mitte befindlichen Nullpunkt der Skala einsteht. Die freien Schenkel der Manometerröhre sind durch kurze Schläuche *C* mit den an der Hinterseite des Apparates in einer Horizontalebene angeordneten Röhren *D* verb., letztere ihrerseits mit zwei Ansätzen des Vierweghahns *E*. Der dritte Hahnansatz führt zur Druckröhre, der vierte in die freie Luft. Durch Vierteldrehung von *E* läfst sich das Manometer also auf Druck oder auf Zug stellen; durch Achteldrehung können beide Schenkel gesperrt werden. Nach dem Gebrauch wird der Ä. aus der Röhre jedesmal entleert. Die Hauptstücke der Skala stellt man auf empirischem Wege mittels einer CO_2-Säule von veränderlicher Höhe her. Als Hilfsvorrichtung dient ein 4 m langer, fingerdicker Schlauch, welcher mit dem oberen Schenkel eines ⊢förmigen Glasrohrs verbunden, dessen unterer Schenkel mit einem CO_2-Apparat u. dessen horizontales Stück mit dem Manometer in Verb. gebracht wird.

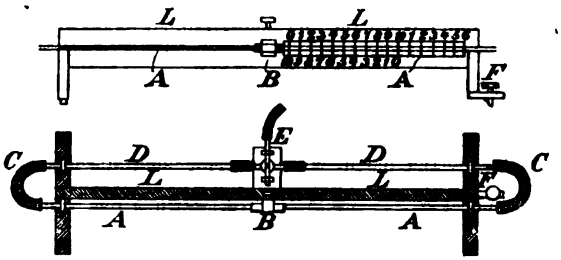


Fig. 40 u. 41.

Das freie, obere Ende des Schlauches enthält ein kurzes, 10 mm weites Glasrohr, welches in einer Klemme sitzt. Das ⊢-Stück ist am unteren Ende an einer mit cm-Teilung versehenen Leiste befestigt. Man füllt den Schlauch mit CO_2 u. läßt dieses Gas ganz langsam weiter einströmen, worauf man durch Heben u. Senken der oberen Mündung nach Belieben Gassäulen von 0—4 m herstellen kann. — Behufs Herrichtung der Skala klebt man vorläufig einen Streifen mm-Papier auf das Manometerrohr u. bestimmt dann mittels Druckrohrs des Hauptapparates die Lage des Punktes 5,3 (1,53 = D. von CO_2). Darauf schließt man das Manometer an den Hilfsapparat, bringt durch Heben und Senken der oberen Mündung den Ätherfaden wieder genau auf den zuvor gefundenen Punkt u. bemerkt an der Leiste die Stellung der Klemme. Hiernach verkürzt man die CO_2-Säule um $^3/_{55}$ und erhält so die Lage des Skalenstriches 5 etc. Um allen Temperatur- etc. Korrektionen zu entgehen, wird einfach (vergl. **90**. I. 749) das Druckrohr unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie bei der Bestimmung der betr. DD., mit CO_2 erfüllt.

Damit nicht infolge der Reibung bei zu raschem Einströmen des Gases Druck entsteht, soll, nachdem das Druckrohr gefüllt ist, der Dampf während der Ablesung nur ganz langsam eintreten, wozu die Form des Siedekölbchens *H* verhilft. Man bläst an ein 8—10 mm dickes, unten geschlossenes Rohr nahe am Ende eine 30 mm weite Kugel u. steckt den 80 mm langen Hals des Kölbches in das Druckrohr *A*, das unten mit einem gut schließenden Asbestring ausgefüttert ist. Nachdem die Fl. siedet, erhitzt man mit kleiner Flamme nur den unteren Ansatz, wodurch die Dampfblasen nur langsam aufsteigen; bei hoch sd. Fll. muß der Dampfstrom lebhafter sein. Um Luftströmungen von der oberen Mündung des Druckrohrs abzuhalten, wird eine Drahtnetzscheibe von 200 mm Durchmesser oben auf den Apparat gelegt. — Bei jedem Vers. ergiebt sich die Temperatur des Druckrohrs nach der Formel: $t = \frac{273 + t_1}{s} - 273$, worin s das vom Manometer angezeigte Vol. der h. Luft bedeutet, t_1 die Zimmertemperatur. Der Apparat wirkt also auch als *Pyrometer*. — Die Beleganalysen weisen durchgängig gute Resultate auf.

Vf. giebt schließlich noch ein abweichendes Verf. der Druckmessung an, welches darin besteht, daß der unbekannte Druck des zu unters. Gases durch den gleichen Gegendruck einer CO_2-Säule auf Null gebracht wird. Zwischen eine Druckröhre von unveränderlicher Länge, welche das zu unters. Gas aufnimmt u. eine zweite von veränderlicher Länge, in die CO_2 eingeleitet wird, schaltet man ein Manometer ein u. bringt durch Verkürzung oder Verlängerung der CO_2-Säule den Index des Manometers jedesmal auf Null. Die Länge der CO_2-Säule ist dann das Maß für das zu bestimmende Volumgewicht. (Zur Bestimmung von D. in Fabrikgasen geeignet.) — Wegen Einfachheit, Kürze, Fortfall der Wägung u. Druck- u. Temperaturkorrektion empfiehlt sich das neue Verfahren vor den älteren. (ZAng. 1890. 513—18. Brandenburg.) HEFELMANN.

Anorganische Chemie.

W. A. Noyes, *Das Atomgewicht des Sauerstoffes II* (**89**. II. 233). Bei der vom Vf. angewandten Methode läßt man Wasserstoff zu einer gewogenen Menge Kupferoxyd treten u. das gebildete W. in derselben Röhre sich kondensieren; dadurch erhält man das Gewicht des angewandten Wasserstoffes u. durch Oxydation des reduzierten Kupfers und Wägung das des Sauerstoffes. Die vorläufigen Versuche hatten zur Zahl 15,856 ± 0,0028 geführt. Inzwischen hat Vf. die Versuche unter Anwendung der mannigfachsten Vorsichtsmaßregeln fortgesetzt. Eine Kontrolle liegt noch in der Bestimmung des gebildeten W. durch Absorption in Phosphorpentoxyd. Der

Wasserstoff wurde elektrolytisch aus verd. H_2SO_4 gewonnen; von Verunreinigungen hätte es bei dieser Darst. nur Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, W., Schwefelverbb. oder Spuren von Stickstoff enthalten können. Die ersten drei wurden durch Leiten des Gases über erhitztes Kupfer oder Platinasbest entfernt, dann passierte das Gas eine Spiralröhre, in der sich eine Lsg. von 50 Tln. W., 20 Tln. kaustischen Kalis und 2 Tln. Bleisulfat befand, darauf wurde es durch trockenes Kali u. zuletzt durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Wie dicht alle Verbb. waren, dafür spricht, daſs über 60 l Wasserstoff nur einen Rückstand von 2 ccm Stickstoff lieſsen. NH_3 oder Stickstoffoxyde waren in dem bei der Verbrennung entstandenen W. nicht nachzuweisen. CO_2 war in den Verbrennungsprodd. von 9 l Wasserstoff nicht enthalten. Aus 24 Verss. ergab sich als Mittelwert O = 15,896, u. die Werte von den 12 letzten mit den meisten Vorsichtsmaſsregeln ausgeführten Verss. schwankten nur zwischen 15,908 u. 15,885, die Werte von 10 davon zwischen 15,890 u. 15,901. (AmCh. **12**. 441—60. Rose, Polytechn. Inst.) Bodländer.

C. H. Bothamley, *Käufliche Alkalisulfite.* Die sauren Alkalidisulfite des Handels sind meist sehr unrein; vier Proben käuflichen Natriumdisulfits enthielten 8,1—39,0% SO_2 anstatt der theoretischen Menge von 61,54. Zweckmäſsiger ist es, wenn man ein reines saures Sulfit braucht, Anhydrosulfit (Metasulfit, Metadisulfit) in groſsen gut entwickelten Krystallen anzuwenden; diese Präparate sind leicht zu erhalten u. haben fast genau den für die Formel $K_2S_2O_5$, bezw. $Na_2S_2O_5$ berechneten Gehalt an SO_2. — Die Analyse erfolgt am besten durch Lösen des Salzes in einem Überschuſs gemessener Jodlösung und Zurücktitrieren mit Thiosulfat. (PTr. [3.] **1055**. 214—16.) Bodländer.

Alfred Ditte, *Untersuchungen über die Jodsäure und ihre Salze.* Es wurden folgende Verbb. dargestellt: *Neutrales Lithiumjodat*, $J_2O_5.Li_2O.H_2O$, durch Sättigung von Lithionlsg. mit Jodsäure, sehr hygroskopisch u. schlecht krystallisierend. *Neutrales Ammoniumjodat*, $J_2O_5.(NH_4)_2O.H_2O$, detoniert bei 150° unter Zerfall zu J, N, O u. W. Durch Versetzen der Lsg. des neutralen Salzes mit der berechneten Menge Jodsäure bildet sich das in k. W. wl. *Dijodat*, $2J_2O_5.(NH_4)_2O.H_2O$. Bei Anwendung von mehr Jodsäure oder durch Einw. von starken Säuren auf das neutrale Jodat entsteht das *Trijodat*, $3J_2O_5.(NH_4)_2O.2H_2O$. Durch Doppelzers. von Bariumnitrat mit Natriumjodat entsteht *Bariumjodat*, $J_2O_5.BaO.H_2O$, u. auf gleichem Wege *Strontiumjodat*, $J_2O_5.SrO.H_2O$. Aus der Lsg. des letzteren in HNO_3 fällt durch langsames Eindampfen bei 70—80° das *wasserfreie Jodat*, $J_2O_5.SrO$. Das neutrale *Calciumjodat*, $J_2O_5.CaO.4H_2O$, entsteht durch doppelte Umsetzung von Calciumnitrat u. Natriumjodat u. geht durch Umkrystallisieren aus verd. HNO_3 in ein Salz mit 6 W. über. Das *Magnesiumjodat*, $J_2O_5.MgO.4H_2O$, wird durch verd. H_2SO_4 nicht in ein Trijodat verwandelt, sondern zers. Das *Ferrijodat*, $Fe_2O_3.J_2O_5$, ist unl. in Säuren und wird durch die Wärme in Jod u. Fe_2O_3 zersetzt. Fügt man zu einer stark salpetersauren Lsg. von Manganonitrat in der Wärme eine h. Lsg. eines Alkalijodats, so scheiden sich kleine rosa Krystalle des *Manganojodats*, $J_2O_5.MnO$, aus. Durch analoge Doppelzersetzung entstehen auch das *Uranjodat*, $J_2O_5.U_2O_3$, u. das *Nickeljodat*, $NiO.J_2O_5.3H_2O$. Das *Kobaltjodat*, scheidet sich je nach seiner Bildungsweise mit 5, 4, 3 oder 2 Mol. W. oder wasserfrei aus. Aus einer Mischung der Lsgg. von Zinknitrat und Alkalijodat scheidet sich das *Zinkjodat*, $J_2O_5.ZnO.2H_2O$, aus; ist HNO_3 der Lsg. zugesetzt, so entsteht wasserfreies Salz. Wird Zinkjodat in NH_3 gelöst u. die Lsg. eingedampft, so entsteht die Verb. $J_2O_5.ZnO.(NH_4)_2O$. Eine andere Verb. des Zinkjodats mit NH_3 bildet sich, wenn man über das trockene Jodat einen Strom von NH_3 leitet; der Körper hat die Formel $J_2O_5.ZnO.4NH_3$. Das *Kadmiumjodat*, $J_2O_5.CdO.H_2O$, durch Doppelzers. aus dem Nitrat erhalten, läſst sich aus salpetersaurer Lsg. nicht umkrystallisieren, sondern wird durch dieselbe zersetzt. Im trockenen NH_3-Strom entsteht die Verb. $J_2O_5.CdO.4NH_3$, aus der wss. ammoniakalischen Lsg.

scheidet sich das Salz aus $J_2O_5.CdO.(NH_4)_2O$. Das *Bleijodat*, $PbO.J_2O_5$, ist wasserfrei, das *Jodat des Thallooxyds* hat die Formel $J_2O_5.Tl_2O$, wenn es aus konz. Lsgg., die viel HNO_3 enthalten, anschiefst, sonst die Formel $J_2O_5.Tl_2O.H_2O$. Kocht man ein Thallojodat mit einem Überschufs von Jodsäure, so entweicht Jod, und es bildet sich ein *Thallidijodat* der Formel $2J_2O_5.Tl_2O_3.H_2O + 2H_2O$. Durch Einw. von Bromsäure auf die Lsg. des Thallocarbonats oder Nitrats entsteht *Thallobromat*, $Br_2O_5.Tl_2O$. Auch das *Kupferjodat* scheidet sich je nach dem Gehalt der Lsg. an HNO_3, ihrer Konzentration und der Temp. wasserfrei ab, $J_2O_5.CuO$, oder mit einem Mol. W.; aus der ammoniakalischen Lsg. krystallisiert in der Wärme die Verb. $J_2O_5.CuO.4(NH_4)_2O$ aus, bei 15—20° die Verb. $J_2O_5.CuO.(NH_4)_2O$, u. aus gasförmigem NH_3 und trockenem Jodat bildet sich der Körper $J_2O_5.CuO.4NH_3$. Das *Silberjodat* ist wasserfrei; aus einer h. Lsg. in verd. wss. NH_3 scheidet es sich rein, ohne NH_3 aus, aus einer h. konz. NH_3-Lsg. bildet sich das Salz $2(J_2O_5Ag_2O)3(NH_4)_2O$, u. beim Leiten von NH_3 über trockenes Silberjodat bis zum konstanten Gewicht bildet sich die Verb. $J_2O_5.Ag_2O.4NH_3$.

Jodate der organischen Basen wurden durch Neutralisieren der Basen mit Säure oder doppelte Umsetzung von Ammoniumjodat mit den Chlorhydraten erhalten. *Methylaminjodat* hat die Formel $J_2O_5.2CH_3.NH_2.H_2O$; in Jodsäure l. es sich, und es bildet sich das *Dijodat*, $2J_2O_5.2CH_3.NH_2.2H_2O$. Das *Äthyljodat*, $J_2O_5.2C_2H_5.NH_2.H_2O$, giebt ebenfalls mit HJO_3 ein Dijodat. Mit Ammoniumjodat setzt sich Anilinchlorhydrat um unter Bildung des *Anilinjodats*, $J_2O_5.2C_6H_5.NH_2.H_2O$; ein schön krystallisierendes Salz, welches sich im Lichte schwärzt u. bei der Erwärmung unter Rotglut explodiert. Durch Umsetzung von Ammoniumdijodat mit Anilinchlorhydrat entstehen gefärbte Derivate des Anilins, aber kein krystallisiertes Salz. Das *Toluidinjodat* hat die Formel $J_2O_5.2C_7H_7.NH_2.5H_2O$. Mit *Xylidinnitrat* setzt sich Ammoniumjodat auch um, aber die Lsg. schwärzte sich sofort, u. es konnte kein krystallisiertes Salz erhalten werden. *Rosanilin* bildet das Jodat $J_2O_5.2C_{20}H_{19}N_3.9H_2O$, *Pyridin* das basische Jodat $2J_2O_5.6C_5H_5N.3H_2O$, *Chinin* das Jodat $J_2O_5.2C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2O$, *Cinchonin* das Jodat $J_2O_5.2C_{19}H_{22}N_2O.7H_2O$. Morphinjodat zers. sich sehr schnell und konnte deshalb nicht rein dargestellt werden. Aus der Lsg. von Strychnin in Jodsäure krystallisiert das *Strychninjodat*, $J_2O_5.2C_{21}H_{22}N_2O_2$, mit 14 u. mit 18 Mol. W. *Harnstoff* bildet das Jodat $J_2O_5.2CO(NH_2)_2.2H_2O$. (Die in der Arbeit durchgängig angewandten Äquivalentformeln sind auf Atomformeln umgerechnet. Ref.) (An. [6.] **21**. 145—88.) BODLÄNDER.

Edward W. Morley, *Verunreinigung des Wasserstoffs durch Kohlenstoff und deren Einfluſs auf die Atomgewichtsbestimmung des Wasserstoffs.* Zink enthält oft Gase eingeschlossen, und die aus reinstem käuflichen Zink durch Schmelzen im Vakuum erhaltenen Gase bestehen aus CO_2, CO u. Stickstoff; wird aus solchem Zink Wasserstoff entwickelt, so geht das CO in das gereinigte Gas über u. bewirkt Fehler. Wird Wasserstoff durch Elektrolyse alk. Lsgg. entwickelt, so enthält es immer Kohlenstoff, wenn das Alkali nicht ganz frei von Carbonat ist. HCl enthält oft organische Substanz, von der sie durch Dest. nicht befreit werden kann, H_2SO_4 kann dagegen durch Dest. von Kohlenstoff rein erhalten werden, u. es ist deshalb möglich, durch Elektrolyse von verd. H_2SO_4 einen völlig C-freien Wasserstoff zu erhalten. — Stickstoff kann spektroskopisch in Wasserstoff nur bis zu Mengen von 0,011% herab erkannt werden; läfst man aber einen Liter Wasserstoff im Vakuum von h. Kupferoxyd absorbieren, bis nur noch 10 ccm übrig bleiben, so ist es durch Analyse des Restes möglich, eine Verunreinigung von weniger als 0,001% N zu entdecken. (AmCh. **12**. 460—63.) BODLÄNDER.

G. Krüss u. **Hermann Moraht**, *Untersuchungen über das Beryllium.* Mit Hilfe der nach dem früher mitgeteilten Verfahren dargestellten reinen Beryllerde (**90**. I.

794), welche sich in konz. HCl absolut farblos löst, haben die Vff. die Bestimmung des Berylliumäquivalentes nach NILSON u. PETTERSON (B. **13**. 1451) einer Revision unterzogen. Das Verfahren der letzteren Forscher beruht auf der Überführung des wasserhaltigen Sulfates, $BeSO_4 + 4H_2O$, in Beryllerde durch heftiges Glühen. Das Sulfat verliert im pulverisiertem Zustande sein Krystallwasser, und zwar 2 Mol. bei 105° und den Rest bei 250—260°. Nach heftigem Glühen hinterläfst es Beryllerde und giebt bei hellster Rotglut in einer NH_3-Atmosphäre die letzten Spuren von SO_3 ab, auch wenn gröfsere Sulfatmengen verglüht werden. Zur Darst. des Sulfats wurde ganz reine Beryllerde in Pt-Schalen in überschüssiger verd. H_2SO_4 gel., die Lsg. bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und erkalten gelassen. Die Krystalle wurden mit absol. A. dekantiert, auf einem Trichter gesammelt und die freie Säure mit absol. A. ausgewaschen. Das Salz wurde in k. W. gel. u. wie oben behandelt. Das viermal umkrystallisierte Sulfat wurde in k. W. gel. und die Lsg. über H_2SO_4 in Glasglocken bis zur Krystallausscheidung stehen gelassen, filtriert u. das Filtrat abermals zur Krystallisation hingestellt. Das jetzt sich ausscheidende Sulfat wurde zur Atomgewichtsbestimmung des Be benutzt, die restierende Mutterlauge entfernt. Es dienten also nur die mittleren Fraktionen zur Bestimmung. Die Krystalle wurden schliefslich über P_2O_5 getrocknet, das trockne Berylliumsulfat 12 Stunden auf 105°, dann 12 Stunden lang unter allmählicher Temperatursteigerung auf 255° getrocknet. Hierauf ward mit freier Flamme die Säure des Sulfates verjagt, und zwar ganz allmählich; zum Schlusse glühte man in einem Strome HN_3-haltiger Luft auf das heftigste bis zur Gewichtskonstanz. — Aus den gewonnenen Zahlen berechnete sich für das Äquivalent des Be (O = 15,96) als Mittel der Wert 4,516. Eine Reduktion auf Luftleere erwies sich als unwesentlich, weil die Änderungen die Grenzen des Vers.-Fehler nicht überschritt. Aus den vierzehn letzten von sechzehn Bestimmungen ergiebt sich für Be ein Äquivalent von 4,514 oder Be″ = 9,028, wenn O = 15,96 gesetzt wird; unter der Annahme von O = 16 ergiebt sich das Atomgewicht des Be gleich 9,05. — Der von den Vff. gefundene Wert ist bedeutend niedriger, als das früher zumeist gebräuchliche AWDEJEW'sche Atomgewicht Be = 9,22, und auch um etwas geringer, als die von NILSON u. PETTERSON (loc. cit.) gefundene Zahl 9,081 (O = 15,96). Die Natur des den meisten Beryllerden beigemengten Körpers, welcher die konz. salzsaure Lsg. gelblich grün färbt, wollen die Vff. noch erforschen. (B. **23**. 2552—56. 15/9. München. Lab. d. Königl. Akad. d. Wissensch.)

HEFELMANN.

Lecoq de Boisbaudran, *Äquivalent der Gadolinerde.* Dasselbe wurde von MARIGNAC = 120,5 (SO_3 = 80) gefunden, woraus für das Atomgewicht Gd 156,75 und für das Molekulargewicht Gd_2O_3 361,5 folgt. Das Resultat der Analyse des Vf. des Gadolins von MARIGNAC ändert diese Werte nicht viel, denn die hauptsächlichsten Verunreinigungen (Sm_2O_3 u. $Z\beta_2O_3$) des fraglichen Gadolins sind darin in beinahe gleichen Mengen enthalten und haben Molekulargewichte, die teils über, teils unter dem Molekulargewichte der Hauptsubstanz liegen, so dafs Kompensation eintritt. Trotz der geringen Mengen hat Vf. die von ihm früher (**90**. II. 687) durch Fraktionierung erhaltenen reinsten Ndd. zu Bestimmungen benutzt, aus welchen der Wert Gd = 155,95 abgeleitet wird, welcher indes wahrscheinlich noch etwas zu niedrig ist u. auf 156,15 erhöht werden mufs. (Cr. **111**. 409—11. [15/9.*].) SACHSSE.

G. Vortmann u. **E. Borsbach**, *Über Mercurikobaltammoniumsalze.* (Forts. v. **89**. II. 907.) Die Vff. haben die den Chloriden entsprechenden Jodide dargestellt. Aus Luteokobaltchlorid mit stark alk. NESSLER'schen Reagens wurden erhalten die Verbb. $Co_2N_{12}H_{32}(HgOH)_4J_4(OH)_2$; $Co_2N_{12}H_{32}(HgJ)_2J_6$ u. $Co_2N_{12}H_{32}(HgJ)_4.J_6$; aus Purpureokobaltdekaminchlorid die Verb. $Co_2N_{10}H_{26}\left\{\begin{matrix}(HgJ)_4\\(HgOH)_6\end{matrix}\right\}.J_6$; aus Roseokobaltdekaminchlorid die Verbb. $Co_2N_{10}H_{27}.(HgJ)_3.J_6$; $Co_2N_{10}H_{26}(HgJ)_4.J_6$ u. $Co_2N_{10}H_{26}$.

$(HgJ)_4.J_4(OH)_2$; aus Purpureokobaltoktaminchlorid die Verb. $Co_2N_8H_{18}(HgOH)_4J_6$; aus Roseokobaltoktaminchlorid endlich die Verb. $Co_2N_8H_{21}(HJ)_3J_6$; $Co_2N_8H_{20}(HgJ)_4J_6$ u. $Co_2N_8H_{20}(HgJ)_4.J_4(OH)_2$. (B. **23**. 2803—6. 15/9. [14/8.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Karl Seubert u. **K. Kobbé**, *Über die Zusammensetzung einiger Doppelsalze des Rhodiums.* Bei ihren Arbeiten über das Atomgewicht des Rh (es wurde der Wert 102,73 gefunden, wie die Vff. in einer Fußnote beiläufig erwähnen) haben die Vff. einige Doppelsalze des Rh näher studiert. 1. *Kaliumrhodiumchlorid*, $K_3Rh_2Cl_9.2H_2O$. Fein zerteilter Rh-Schwamm wurde mit dem zweifachen Gewicht KCl gemischt und nach WÖHLER im Cl-Strom aufgeschlossen. Kleine, tiefrote, glänzende Krystalle: *Tetrakaliumrhodiumdichlorid*, das schon BERZELIUS erhielt und das nach E. LEIDIÉ (Cr. **106**. 1019) wasserfrei krystallisieren sollte. Aus der Mutterlauge krystallisieren stark glänzende, klare, dunkelrote, swl., nadelige Prismen; Zus. nach dem Verwittern $Rh_2Cl_6.6KCl.3H_2O$, *Hexakaliumrhodiumchlorid* mit 3 Mol. W., das CLAUS aus dem mit 6 Mol. W. krystallisierenden Salze erhielt. 2. *Natriumrhodosulfit*, $2RhSO_3.3Na_2SO_3.4^1/_4H_2O$ oder $4RhSO_3.6Na_2SO_3.9H_2O$. Rh-Schwamm wurde mit NaCl gemengt im Cl-Strom aufgeschlossen, die Lsg. durch HCl-Gas von NaCl fast befreit und mit überschüssiger Na-Disulfitlsg. nach BUNSEN (A. **146**. 279) behandelt und erwärmt; der gebildete Nd. gleicht dem Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$, von JÖRGENSEN und ist fast unl. in k., swl. in h. W., ll. in HNO_3 mit gelber Farbe unter SO_2-Entwickl. Pt bildet bei der analogen Rk. die Verbb. $PtSO_3.3Na_2SO_3.7H_2O$ u. $PtSO_3.Na_2SO_3.H_2O$; Ir nach SEUBERT (B. **11**. 1761). $IrSO_3.3Na_2SO_3.10H_2O$; $Ir(HSO_3)_3.3Na_2SO_3.4H_2O$ u. $Ir(HSO_3)_3.3Na_2SO_3.10H_2O$. Rh. tritt in obiger Verb., wie Pt und Ir zweiwertig auf. 3. *Natriumrhodiumsulfat*, $Rh_2Na_2(SO_4)_4$, stellten die Verff. nach BUNSEN (A. **146**. 265. 281) durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf das Natriumrhodosulfit dar. Es ist in HCl, HNO_3 u. Königswasser unl., unzers. bis über 250° u. zerfällt beim Glühen in Rh und Na_2SO_4. BUNSEN wollte dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung des Rh benutzen. Feinkörniges Pulver von der Lachsfarbe des frisch gefällten MnS. Das Salz ist nach seiner Zus. ein wasserfreie *Rhodiumalaun*, $Rh_2(SO_4)_3.Na_2SO_4$, dessen wasserhaltige Form freilich weder von LEIDIÉ (Cr. **107**. 236), noch von den Vff. erhalten werden konnte. (B. **23**. 2556 bis 61. 15/9. [4/8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

Konrad Haack, *Über Arseniate und Phosphate des Quecksilbers.* Mit Dinatriumarseniat bildet Merkurinitrat einen Nd. von *Merkuriarseniat*, $Hg_3(AsO_4)_2$, ein citronengelbes, in W. swl., in HCl ll., in HNO_3 wl., in Arsensäure unl. Pulver. Mit Dinatriumphosphat und Merkurinitrat entsteht in stark saurer Lsg. neutrales, weißes *Merkuriphosphat*, $Hg_3(PO_4)_2$; dasselbe ist in HCl ll., in Phosphorsäure unl. Aus neutraler Merkurinitratlsg. fällt ein durch neutrales oder basisches Merkurinitrat verunreinigtes Phosphat. Aus Lsgg. von Merkurichlorid werden durch Dinatriumarseniat Verbb. von Merkuriarseniat mit Merkurioxychloriden gefällt, die vielleicht die Zus. $3Hg_3(PO_4)_2 + 5HgCl_2.8HgO + 3H_2O$ haben. Merkurichlorid giebt mit Dinatriumphosphat rotbraune Ndd. der Zus. $HgCl_2 + 2HgO$, die nur mit wenig Natriumphosphat mechanisch gemischt waren. Beim Kochen von basischem Merkurisulfat mit Dinatriumarseniat entsteht ein Gemenge von neutralem Merkuriphosphat mit Merkurioxyd, dem das letztere durch kochende Essigsäure entzogen werden kann. Eine analoge Rk. tritt beim Kochen mit Dinatriumphosphat ein. Merkurijodid ist gegen Dinatriumphosphat u. Arseniat indifferent. Merkurioxyd wird weder durch die freien Säuren, noch durch die Natronsalze angegriffen. Die Verb. $Hg(NO_3)_2.2HgS$ wird durch die Natronsalze in der Kälte gar nicht angegriffen, in der Wärme unter Bildung von schwarzem HgS zerlegt.

Merkuronitrat im Überschuß giebt mit Dinatriumarseniat ein *Doppelsalz*, $3Hg_2AsO_4$

- $2(HgNO_3 + Hg_2O)$, welches vielleicht zu schreiben ist $3Hg_3AsO_4 + 2Hg_3NO_4$. ei einem Überschuſs des Arseniats entsteht nur das neutrale Merkuroarseniat Hg_3AsO_4, n orangefarbenes, amorphes Pulver. Ähnlich verhält sich Dinatriumphosphat gegen lerkuronitrat; nur enthält das bei einem Überschuſs von Merkuronitrat entstehende oppelsalz basisches Merkuronitrat u. hat die Formel $5Hg_3PO_4 + 2HgNO_3 + Hg_2O$ - H_2O oder $5Hg_3PO_4 + 2Hg_2HNO_4$. Vielleicht entsteht ursprünglich ein Doppelılz mit neutralem Merkuronitrat, welchem durch das Auswaschen ein Teil der HNO_3 ıtzogen wird. — Es ist durch diese Unterss. erwiesen, daſs auch bei den Quecksilberılzen völlige Analogie zwischen Arseniaten u. Phosphaten besteht. Von den analyschen, bei der Arbeit angewandten Methoden sei hervorgehoben, daſs die Bestimmung er HNO_3 neben Arsensäure, Phosphorsäure und Quecksilber erfolgte durch Fällung it Barytwasser, Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxyds aus dem Filtrat urch CO_2 u. Bestimmung des an HNO_3 gebundenen Bariums durch H_2SO_4-Fällung. rsensäure wurde in Merkuriverbb. bestimmt durch Lösen in HCl, Übersättigung it NH_3, Zufügung von Cyankalium bis zur vollkommenen Lsg. des Nd. u. Fällung urch Magnesiamixtur. (Inaug.-Diss. Halle. 1890.) BODLÄNDER.

H. N. Morse u. H. C. Jones, *Über die Wirkung metallischen Kadmiums auf die Halogensalze des Kadmiums und über das Subhydroxyd und Suboxyd des Kadmiums.* Wird reines Chlorkadmium mit einem Überschusse von metallischem Kadmium in iner Stickstoffatmosphäre bis zum F. des $CdCl_2$ erhitzt, so nimmt es granatrote Farbe n, u. die Masse, in welcher sich kein metallisches Kadmium befindet, hat nach dem kalten grauweiſse Farbe und einen an Talk oder Brucit erinnernden Bruch. Die ıs. stimmt genau mit der für die Formel Cd_4Cl_7 berechneten überein u. ändert sich icht, wenn die Substanz von neuem mit metallischem Kadmium erhitzt wird. Mit W. zerfällt sie in $CdCl_2$ u. unl. *Kadmiumhydroxydul*, CdOH, mit Säuren entwickelt ich H, mit HNO_3 Stickoxyde, Merkurisalze reduziert sie zu Merkuriverbb. Aus romkadmium entsteht bei gleicher Behandlung Cd_4Br_7, aus Jodkadmium ein Körper er Zus. $Cd_{19}J_{38}$. Werden diese Verbb. auf höhere Temperaturen erhitzt, so zerfallen ie unter Abspaltung von metallischem Kadmium. Vielleicht liegen gesättigte Lsgg. on Kadmiumchlorür (bezw. Jodür, Bromür) in dem Chlorid (bezw. Jodid, Bromid) or, welche wegen der leichten Zersetzlichkeit des Chlorürs nicht mehr davon aufehmen können.

Bei Behandlung der Verbb. mit W. entsteht ein Nd. einer schweren, durchichtigen, starkglänzenden, krystallinischen Substanz, welche ihr krystallinisches Anehen sehr schnell verliert u. in eine grauweiſse, amorphe Verb. der Formel CdOH bergeht. Dieselbe wird durch W. von 100° unter Abscheidung von metallischem admium zersetzt. Bei Erhitzung im Schwefelsäurebade verliert das Hydroxydul ein gesamtes W. und verwandelt sich in ein schweres, gelbes Pulver, welches aus ikr., durchsichtigen Kryställchen besteht u. die Zus. Cd_2O hat. Das Oxydul wird urch stärke Hitze in Oxyd u. Metall zerlegt. (AmCh. **12**. 488—93.) BODLÄNDER.

A. Piccini u. G. Giorgis, *Neue Fluorverbindungen des Vanadins.* Vff. haben rüher (**88**. 1057) einige neue Fluorverbindungen des Vanadins beschrieben, wobei sie ich vorbehielten, die Arbeit fortzusetzen und auszudehnen. Einige Monate später **89**. I. 8) hat PETERSEN eine Reihe von ihm dargestellter Vanadinverbb. beschrieben, obei er auch auf die zitierte Arbeit der Vff. bezug nimmt. Vff. leiten nun aus iesem Umstande, sowie aus den Daten der betreffenden Publikationen ihr Prioritätsecht u. ihr Recht zur Fortsetzung der Unters. ab u. geben die folgende Liste der is jetzt dargestellten Salze aus der Reihe der Vanadinfluorverbb. mit Beifügung der amen der Autoren, welche das betreffende Salz zuerst dargestellt oder seine Formel icher gestellt haben. In dieser Liste bedeutet P. u. G. PICCINI u. GIORGIS, Pe. PETERSEN. Die spezielle Beschreibung der Verss. u. der erhaltenen Prodd. wird an inem anderen Orte erfolgen:

Fluoroxyvanadate	
$VO_2F.3NH_4F$	P. u. G.
$2VO_2F.3NH_4F$	„
$2VO_2F_2.3NH_4F + H_2O$	„
$2VO_2F.3KF$	Pe.
$2VOF_2.3KF + H_2O$	P. u. G.
$VO_2F.VOF_2.3NaF + H_2O$	„
$VO_2F.ZnF_2 + 7H_2O$	„
Fluorhypooxyvanadate	
$VOF_2.2NH_4F + H_2O$	Baker
$VOF_2.3NH_4F$	P. u. G.
$VOF_2.2KF$	„
$3VOF_2.7KF$	Pe.
$VOF_2.ZnF_2 + 7H_2O$	P. u. G.
$VOF_2.CdF_2 + 7H_2O$	„
$VOF_2.CoF_2 + 7H_2O$	„
$VOF_2.NiF_2 + 7H_2O$	„
Fluorvanadate	
$VF_3 + 3H_2O$	Pe.
$VF_3.3NH_4F$	„
$VF_3.2NH_4F + H_2O$	„
$VF_3.CoF_2 + 7H_2O$	„
$VF_3.NiF_2 + 7H_2O$	Pe.
$VF_3.ZnF_2 + 7H_2O$	P. u. G.
$VF_3.CdF_2 + 7H_2O$	„

(RAL. **6**. 130—32. 17/8.) Sachsse.

Gerhard Krüss u. **Karl Ohnmais**, *Über Vanadinsulfosalze.* Die Existenz von Vanadinsulfosalzen ist von mehreren Forschern, Berzelius, W. Kay, Norblad und G. Krüss (A. **225**. 1), bereits vermutet worden. Den Vff. ist es gelungen, eine Reihe prächtig krystallisierender Vanadinsulfosalze darzustellen. Das Vanadin verhält sich demnach anders, als seine Nachbarn im periodischen System, Tantal u. Niob, welche keine Sulfosalze bilden, ebenso auch abweichend von Titan und Chrom, die mit Vanadin in einer Reihe stehen. — 1. *Normales Ammoniumsulfovanadat*, $(NH_4)_3VS_4$. Durch Einleiten von H_2S, unter Eiskühlung, in eine kalt gesättigte Lsg. von Ammoniummetavanadat in NH_3 (D. 0,898) oder schneller durch Einw. von NH_4SH-Lsg. auf Kaliummetavanadat oder Natriumpyrovanadat. Krystalle vom Aussehen des Permanganats mit schwach grünlichem Flächenschimmer und starkem Flächenglanz; D. 1,6022. a : b : c = 0,9825 : 1 : 1,1742 (de Neufville). 2. *Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat*, $(NH_4)_4V_2S_6O$. Entsteht bei Anwendung von NH_3 (D. 0,9512) unter sonst gleichen Bedingungen wie das vorige Salz. Krystalle, D. 1,7155, von schwach grünlichem Flächenschimmer; etwas dunkler gefärbt als diejenigen des normalen Salzes. 3. *Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat*, $K_4V_2S_6O + 3H_2O$. Durch Einw. von H_2S auf Kaliumvanadat in KOH-Lsg. (D. 1,472) unter Luftabschluſs u. Eiskühlung. Krystalle mit grünem Flächenschimmer; sehr ähnlich frisch bereitetem Permanganat, D. 2,1443. Beim langsamen Erwärmen auf 150° geht es in das wasserfreie Salz $K_4V_2S_6O$ über. 4. $K_3V_4S_{12}O_2 + 3H_2O$. Aus den Mutterlaugen von 3. beim Verdunsten im Vakuum über P_2O_5. Gröſsere, schönere Krystalle als 3.; D. 2,1195. 5. *Gemischte* NH_4- *und* K-*Sulfovanadate.* Die Vff. stellten mehrere derartige Salze dar, wechselnde Gemische aus beiden, welche isomorph mit NH_4-Sulfovanadat waren. In den Mischkrystallen befand sich neben $(NH_4)_3VS_4$ wahrscheinlich das normale *Kaliumorthosulfovanadat*, K_3VS_4. 6. *Natriumorthooxytrisulfovanadat*, $Na_3VS_3O + 5H_2O$. Durch Sättigen von NaOH-Lsg. (D. 1,122) mit H_2S, Zusetzen von Na-Pyrovanadatlsg. und Einleiten von H_2S. Kleine dunkelrote, zerfliefsliche Krystalle mit starkem Flächenschimmer; schm. schon bei Zimmertemp. Nach langsamem Erhitzen hinterbleibt das wasserfreie Salz, das selbst bei Rotglut kaum zers. wird. 7. *Natriumorthooxymonosulfovanadat*, $Na_3VSO_3 + 10H_2O$. Durch Zusatz von NaSH-Lsg. zur sd. Lsg. von Na-Pyrovanadat, Filtrieren, Abkühlen u. Fällen mit A. Orangerote Krystalle, F. 18°, D. 1,7727. — Wie die Na-Vanadate enthalten auch die Na-Sulfovanadate mehr aq. als die NH_4- u. K-Salze. Bezüglich des Verhältnisses von O : S stehen die Na-Sulfovanadate ihrer Zus. nach den O-Salzen näher als die NH_4- u. K-Salze. Analoge Beobachtungen machte G. Krüss (loc. cit.) früher bei der Darst. von Molybdänsulfo- und Molybdänoxysulfosalzen. — Die Arbeit erscheint ausführlicher in den Annalen. (B. **23**. 2547—52. 15/9. München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.) Hefelm.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.* **C. Friedheim**

u. **W. Schmitz-Dumont**, *Die sog. Arsenvanadinsäuren und ihre Salze* (vgl. **90.** II. 89). BERZELIUS beschrieb schon eine Verb. $2V_2O_5.3As_2O_5 + x$ aq. dar, FERNANDEZ die Verb. $V_2O_5.As_2O_5 + 10$ aq., DITTE $V_2O_5.As_2O_5 + 14$, bezw. 18 aq., GIBBS fernerhin die Verbb. $8V_2O_5.5As_2O_5 + 3$ aq. u. $6V_2O_5.7As_2O_5 + 3$ aq. DITTE berichtete schliefslich noch über ein NH_4-Salz, $5(NH_4)_2O.2V_2O_5.4As_2O_5 + 19$ aq. Die Vff. erhielten nachstehende Salze:

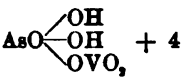
1. *Vanadiumarseniat*, $V_2O_5.As_2O_5 + 10$ aq.; durch Oxydation des nach BERZELIUS dargestellten Vanadylarseniats, $V_2O_4.2As_2O_5 + 3$ aq. mittels HNO_3. Die BERZELIUS'sche arsenikaure Vanadinsäure erwies sich als identisch mit der FERNANDEZ'schen Verb. und entsteht wie folgt: $2(V_2O_4.2As_2O_5) + 2O = 2(V_2O_5.As_2O_5 + 2As_2O_5)$. W.-reichere Verbb. nach DITTE u. GIBBS wurden nicht erhalten. Die Verb. entsteht beim Kochen konz. As_2O_5-Lsg. mit überschüssigem Vanadinsäurehydrat, analog den Vanadiumphosphaten. Beim Umkrystallisieren entsteht das Hydrat $V_2O_5.As_2O_5 + 2$ aq. Das ursprüngliche Salz verliert bis 100° 9 Mol., bis 440° alles W.; eine Zers. findet nicht statt, wie FERNANDEZ angab.

2. *Verbb. vom Typus* $2R''O.2V_2O_5.3As_2O_5$. Aus Carbonat und überschüssigem Vanadiumarseniat (FERNANDEZ wandte keinen Überschufs an) erhielten die Vff. die Salze: $2ZnO.2V_2O_5.3As_2O_5.5H_2O + 18$ aq., $2CaO.2V_2O_5.3As_2O_5 + 21$ aq. u. $2SrO.2V_2O_5.3As_2O_5 + 20$ aq., welche sich unter Zusatz von Vanadiumarseniat umkrystallisieren lassen; ohne denselben treten vorwiegend die Verbb. $R''O.V_2O_5.As_2O_5$ auf. — Die Darst. obiger Verbb. gelingt auch durch Einw. von As_2O_5 auf Vanadate; so wurden erhalten: $2MgO.2V_2O_5.3As_2O_5 + 23$ aq. u. $2(NH_4)_2O.2V_2O_5.3As_2O_5 + 4$ aq. Das K-Salz wurde nicht gewonnen. Durch doppelte Umsetzung konnte man aus dem Mg-Salz und $BaCl_2$ oder $AgNO_3$ nicht zu den entsprechenden Verbb. gelangen.

3. *Verbb. vom Typus* $R''O.V_2O_5.As_2O_5 + x$ aq. Bisher unbekannt. Bilden mikrosk., beim Trocknen sich zu blätterigen M. verfilzende Nadeln von seidenartigem Glanz u. zers. sich beim Erhitzen unter Abgabe von As_2O_3 u. O. Dieselben entstehen: a) durch Zers. der Lsgg. der Verbb. der vorigen Reihe (es wurden erhalten: $(ZnO.V_2O_5.As_2O_5 + 6{,}5$ aq., $CuO.V_2O_5.As_2O_5 + 4$ aq., $CdO.V_2O_5.As_2O_5 + 9$ aq.); b) durch Versetzen der Lsg. des Vanadiumarseniats mit der berechneten Menge Basis; c) aus den Verbb. der ersten Reihe u. normalem Vanadat: $2R''O.2V_2O_5.3As_2O_5 + R''O.V_2O_5 = 3(R''O.V_2O_5.As_2O_5)$; d) aus normalem Vanadat u. As_2O_5: $R''O.V_2O_5 + As_2O_5 = R''O.V_2O_5.As_2O_5$. Nach b, c u. d erhielt man die Verb. $MgO.V_2O_5.As_2O_5 + 10$ aq.

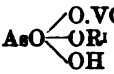
4. *Verbb. vom Typus* $R_2O.2V_2O_5.As_2O_5$. DITTE hatte aus Vanadinsäurehydrat und Ammoniumarseniat die Verb. $5(NH_4)_2O.2V_2O_5.4As_2O_5 + 19$ aq. erhalten. Die Vff. gewannen bei dieser Rk. mit den drei bekannten NH_4-Arseniaten zuerst saures, dann normales NH_4-Vanadat u., neben schmierigen MM. die NH_4-Verb. der Reihe: $R_2O.2V_2O_5.As_2O_5$, niemals das DITTE'sche Salz; ähnlich verlief die Rk. beim Na- u. K-Arseniat. 1. $(NH_4)_2O.2V_2O_5 + 5$ aq. Entsteht durch Absättigen von Arseniaten mit Vanadinsäure, aus den Komponenten: $NH_4.VO_3$; V_2O_5 u. As_2O_5; aus $NH_4.VO_3$ und $As_2O_5.V_2O_5$ u. bei Zers. der Verb. $2(NH_4)_2O.2V_2O_5.3As_2O_5 + 4$ aq. Mikroskopische Nadeln, welche verwittern, swl. in k. W. 2. $K_2O.2V_2O_5.As_2O_5 + 5$ aq., ähnlich der NH_4-Verb.; verliert bei 100° alles W. u. entsteht aus $2KVO_3 + V_2O_5.As_2O_5$ u. bei der Darst. der Verb. $2K_2O.2V_2O_5.3As_2O_5$ (vgl. oben).

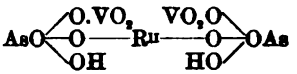
Aus den Unterss. der Vff. geht hervor, dafs nur eine, beide Säuren enthaltende Verb. existiert. Von dieser lassen sich die übrigen Basis enthaltenden Verbb. ableiten, wie FRIEDHEIM dies (loc. cit.) für die Vanadiumphosphate erläutert hat. Den Purpureoverbb.: $7R_2O.P_2O_5.12V_2O_5 + x$ aq. entsprechende Verbb. wurden nicht erhalten. Die Vanadiumarseniate sind im allgemeinen leichter zersetzbar, als die entsprechenden Phosphate; vorwiegend sind nur Verbb. mit schwachen Basen darstellbar. Das Vanadiumarseniat enthält zwar bei 100° noch 1 Mol. W., trotzdem nehmen die Vff. die Formel, entsprechend dem Vanadiumphosphat zu:



+ 4 aq., an.

Dafür spricht auch, daſs aus HNO_3 das Hydrat mit 2 aq. krystallisiert. Die *Alkalivanadiumarseniate* sind dann aufzufassen als:

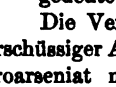


oder als:


und entsprechen den Monohydroarseniaten: $R_xR_y'HAsO_4$ oder $R_2'R''H_2As_2O_8$. Ihre Bildung aus normalem Vanadat u. As_2O_5 verläuft nach der Gleichung:

$$R''O.V_2O_5 + As_2O_5 + 2H_2O = R''O.2H_2O.As_2O_5 + V_2O_5$$
$$= R''O.V_2O_5.H_2O.As_2O_5 + H_2O.$$

Die *Alkalidivanadiumarseniate*:



können auch als Verbb. von Alkalivanadat und Vanadiumarseniat gedeutet und den neutralen Arseniaten zur Seite gestellt werden. Die Verbb. endlich der Reihe $2R'O.2V_2O_5.3As_2O_5$ können, da aus V_2O_5 und überschüssiger As_2O_5 kein saures Vanadiumarseniat entsteht, nur als Verb. von Monohydroarseniat mit Vanadiumarseniat: $2R''O.H_2O.As_2O_5 + 2(2H_2O.V_2O_5.As_2O_5)$ angesprochen werden. (Das Zn-Salz enthält bei 100° 5 Mol. W. fester gebunden.) (B. **23**. 2600—8. 15/9. [August.] Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

L. Lederer, *β-Brompropionaldehyd u. β-Brompropionsäure.* Durch Anlagerung von HCl an Akroleïn entsteht β-Chlorpropionaldehyd, welcher durch Salpetersäure in die β-Chlorpropionsäure übergeht. Analog verläuft die Rk. mit HBr. Man leitet dieselbe als trockenes Gas in gut abgekühltes Akroleïn bis zur Sättigung u. entfernt das überschüssige Akroleïn durch Verdunsten bei möglichst niederer Temperatur im Vakuum. Das Prod. ist ein dickflüssiges Öl, welches nicht krystallisiert u. bei gewöhnlicher Temperatur sich schon nach wenigen Stunden zers. Selbst im Vakuum verändert es sich rasch. Trägt man das β-Brompropionaldehyd unter Kühlung in Salpetersäure von D. 1,48 ein, so läſst sich aus der dann mit W. verd. Lsg. durch Ä. die β-Brompropionsäure ausziehen. Dieselbe bildet groſse, farblose Tafeln, welche bei 62,5° schm., u. in W., A. u. Ä. sll. sind. Der β-Brompropionsäureäther ist eine Fl., welche unter 40—50 mm Druck bei 89° sd. (Jpr. [2.] **42**. 384. 10/9. [August]. WALDHOF. Mannheim.) SACHSSE.

Th. Marie, *Über die Oxydation der Cerotinsäure durch Kaliumpermanganat.* Bei Oxydation in saurer Lsg., die nur in der Wärme vor sich ging, wurden nur wenig Sebacyl- u. Korksäure, viel Bernstein- u. Brenzweinsäure erhalten. In alk. Lsg. fand in der Kälte ebenfalls keine Entfärbung des Permanganates statt; durch Erwärmung auf 70—80° u. fraktionierte Oxydation, wobei immer 10 g Cerotinsäure u. 10 g Permanganat zur Anwendung kamen und nach der Entfärbung das Filtrat von neuem mit 10 g Permanganat erwärmt wurde, u. s. f., gelang es, dieselben Oxydationsprodd. zu erhalten, wie bei der Oxydation mit HNO_3 (**90**. II. 505), u. aufserdem noch zwei Säuren, die mit der Laurin- u. Myristinsäure gröſste Analogie zeigten, deren Identität mit diesen aber noch nicht genügend festgestellt ist. (JPCh. [5.] **22**. 296—99.) BODLÄNDER.

T. Rhymer Marshall u. **W. H. Perkin jr.**, *Acetyltrimethylencarbonsäure.* Dem von den Vff. aus Äthylenbromid u. Natriumacetessigester erhaltenen, von ihnen als Acetyltrimethylencarbonsäure, I, angesprochenen Körper hatte LIPP (**89**. II. 24) die

Formel II zugeschrieben. Bei der Wiederholung ihrer Untersuchungen kamen die Vff. zu den folgenden Ergebnissen. Acetyltrimethylencarbonsäure giebt mit Hydroxim ein bei 145° schm. Hydroxim, $C_6H_9NO_2$. Durch Natriumamalgam wird die Carbonsäure zu *α-Äthyl-β-hydroxybuttersäure* reduziert, $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).COOH$, welche bei der Destillation in *α-Äthylcrotonsäure*, $CH_3.CH.C(C_2H_5).COOH$, übergeht. Kaliumpermanganat wird durch eine alk. Lsg. der Carbonsäure nicht entfärbt; die Säure muſs also eine gesättigte Verb. sein. Beim Erhitzen wird die Carbonsäure leicht in CO_2 u. *Acetyltrimethylen* gespalten; das letztere giebt ein Hydroxim, C_6H_9NO, u. wird durch Natrium zu *Methylpropylcarbinol*, $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$, K. 119,5°, reduziert; dessen Acetat hat K. 133,5°. Neben dem Carbinol entsteht *Dimethyldipropylglykol*, ein dickes, bei 220—225° sdd. Öl der Zus. $\begin{matrix}CH_3.C(OH).C_2H_7\\ CH_3.C(OH).C_2H_7\end{matrix}$.

I $CH_3.CO.C.COOH$ (mit Brücke $CH_2—CH_2$)

II $CH_2:C—CH.COOH$ (mit O-Brücke, $CH_2.CH$)

Durch rauchende HBr entsteht aus Acetyltrimethylen bei gewöhnlicher Temperatur *Acetopropylbromid*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$, K_{75}. 120°, u. dessen Bildung spricht entschieden gegen die Formel von Lipp.

Durch Einw. von Äthylenbromid auf Natriumacetessigester entsteht neben Acetyltrimethylencarbonsäure *Methyldehydropentoncarbonsäure*, $CH_3.C{=}C.COOH$ (mit O-Brücke, $CH_2—CH_2$), monokline Säulen vom F. 150° (vgl. Freer u. Perkin, **87**. 983); die Säure reagiert nicht mit Hydroxylamin u. entfärbt Permanganat in alk. Lsg. sofort. Beim Kochen mit W. wird die Säure in CO_2 u. Acetopropylalkohol gespalten, durch Destillation geht sie über in *Methyldehydropenton*, $CH_3.C{=}CH$ (mit O-Brücke, $CH_2—CH_2$), eine farblose, äth. Fl. vom K. 82°, D^{15}. 0,9107 u. einem magnetischen Drehungsvermögen 5,391. In W. l. es sich und geht dabei in Acetopropylalkohol über.

Aus allem geht hervor, daſs die Acetylentrimethylencarbonsäure nicht die ihr von Lipp zugeschriebene Konstitution haben kann; wahrscheinlich kommt diese der Methyldehydropentoncarbonsäure zu. (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 175—76.) Bodländer.

Rudolph Fittig, *Über die Einwirkung von Brom auf die Angelicasäure und Maleïnsäure.* Bei Wiederholung der Arbeit von R. Fittig und Pagenstecher (A. **195**. 108) über die Einw. von Brom auf Angelicasäure fanden J. Wislicenus und Pückert, daſs hierbei kein Tiglinsäuredibromid, sondern ein von demselben verschiedener Körper entsteht. Vf. fand sich durch dieses dem seinigen widersprechende Resultat veranlaſst, die fragliche Rk. noch einmal einem genauen Studium zu unterwerfen, u. fand seine früheren Angaben vollkommen bestätigt. Dem Pückert'schen Körper fehlten alle Eigenschaften einer reinen chemischen Verb., er schmolz allmählich zwischen 50 u. 80° u. war u. a. durch Calciumverbb. verunreinigt. In sieben Verss. lieſs Vf. teils berechnete Mengen (auch Überschuſs) von Brom auf Angelicasäure, teils umgekehrt einwirken. Die Ingredienzien waren in CS_2 gelöst u. die Ggw. von W. vollkommen ausgeschlossen. Als Reaktionsgefäſs diente ein durch Eis stets gut gekühlter Cylinder, welcher bei den verschiedenen Verss. entweder diffusem Tageslicht ausgesetzt war, oder im Dunkeln sich befand. Bei sämtlichen Verss. entstand als Hauptprodukt *Tiglinsäuredibromid* (F. 86°), welches sich (auch in krystallographischer u. optischer Beziehung) in nichts von dem aus reiner Tiglinsäure erhaltenen Dibromid unterscheidet. Im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Bildung von Tiglinsäuredibromid bei 0° rasch und annähernd quantitativ, im Dunkeln dagegen selbst bei gewöhnlicher Temp. auſserordentlich langsam, wobei in gröſserer Menge als am

Lichte eine andere leichter lösliche Verb. gebildet wird, welche das Verhalten des Tiglinsäuredibromids, in aufserordentlicher Weise beeinflufst. Letzteres wird hierdurch sehr viel leichter löslich, ist weniger krystallisationsfähig u. zerfliefst beim Zusammenbringen mit W. Diese zweite Verb. ist wahrscheinlich isomer mit dem Tiglinsäuredibromid, da das Brom vollständig verbraucht wird, u. kein Bromwasserstoff auftritt. Bis jetzt gelang es nicht, dieses zweite Dibromid zu gewinnen, welches aus dem Rohprodukt durch Pressen zwischen Filtrierpapier, Schütteln der Masse mit W. u. Umkrystallisieren des Tiglinsäuredibromids mit CS_2 entfernt wurde. Die Schlufsfolgerung PÜCKERT's, dafs im Römisch-Kamillenöl nur die Ester der Angelicasäure enthalten seien, erscheint als eine Wiederholung einer Behauptung DEMARÇAY's, welche Vf. u. PAGENSTECHER und von SCHMIDT längst widerlegt ist, indem z. B. Schmidt beim Verseifen des Öles in der Kälte auf 5 Tle. Tiglinsäure 1 Tl. Angelicasäure erhielt. — Die Einw. von Brom auf Maleïnsäure wurde ebenfalls von WISLICENUS wiederholt und hierbei im wesentlichen dieselben Resultate wie von Vf. u. Pagenstecher erhalten. Hinsichtlich der Bemerkung von WISLICENUS, dafs bei dieser Einw. in Ggw. von W. auch Bromwasserstoff gebildet werde, erwähnt Vf., dafs wohl bei jeder Einw. von Brom auf organische Körper bei Ggw. von W. Bromwasserstoff auftritt. Sehr unwahrscheinlich ist, dafs die Maleïnsäure in Berührung ($^1/_2$ Stde.) bei niedriger Temp. mit einer 12%igen Bromwasserstoffsäurelsg. in Monobrombernsteinsäure übergeht. Die Einw. von Brom auf die Maleïnsäure und die Angelicasäure sind augenscheinlich analog verlaufende Prozesse, die in gleicher Weise erklärt werden müssen. Der Bildung des Tiglinsäuredibromids geht wohl ohne Zweifel die Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure voraus, und ist der ganze Unterschied nur der, dafs die Fumarsäure sich abscheidet, weil sie so wenig löslich ist und unter den Versuchsbedingungen Brom nur sehr langsam aufnimmt. (A. **259**. 1—40. 25/7. [14/6.] Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

S. Piotrowski, *Über die Addition von Chlor und Halogenwasserstoffsäuren an Öl- u. Elaïdinsäure.* Bisher waren nur die Br-Additionsprodd. dieser Säuren bekannt.

Dichlorstearinsäure, $C_{17}H_{33}Cl_2CO_2H$, entsteht durch Einw. von HCl auf eine Elaïdinsäurelsg. in Chlf. als ölige, in der Kälte erstarrende M., F. 32°. *Ca-Salz*, $(C_{17}H_{33}Cl_2CO_2)_2Ca$, in k. A. unl., l. in k. Ä.; Nadeln. *Ba-Salz*, dem Ca-Salz sehr ähnlich. *Methylester*, Nädelchen. In analoger Weise wie aus der Elaïdinsäure erhielt Vf. aus der Ölsäure ein Cl-Additionsprodd., das flüssig blieb u. nicht analysiert wurde.

Monochlorstearinsäure, $C_{17}H_{34}ClCO_2H$, wurde aus Ölsäure und Elaïdinsäure in eisessigsaurer Lsg. durch Einleiten von HCl-Gas dargest. Beide Säuren liefern dasselbe Prod., Nädelchen, F. 38°, ll. in Lösungsmitteln, aufser in W. Das *Ba-Salz* ist l. in Ä. u. wird durch abs. A. ausgefällt; ebenso verhält sich das Ca-Salz. Ölsäure geht bei Einw. von HCl-Gas nicht in Elaïdinsäure über.

Monobromstearinsäure, $C_{17}H_{34}BrCO_2H$, Bildung analog der vorigen Säure. Ölsäure u. Elaïdinsäure liefern identische Prodd., F. 41°. Die Unters. wird fortgesetzt. — LIEBERMANN bemerkt in einer Fufsnote, dafs nach den Verss. von ELFELD *Erucasäure* u. *Brassidinsäure* verschiedene Dichloride liefern, während die beiden HCl-Additionsprodd., *Monochlorbehensäuren*, $C_{22}H_{43}Cl_2O_2$, identisch sind, Nädelchen, F. 38°. (B. 2531—33. 15/9. Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Walter Tiemann, *Ein Fehling'sche Lösung reduzierendes Oxydationsprodukt der Glykonsäure.* Für den Zuckerfabrikanten sind von allen Nichtzuckerstoffen diejenigen von besonderem Interesse, welche die FEHLING'sche Lsg. reduzieren, ohne mit Invertzucker identisch zu sein. Ein derartiger Nichtzucker ist das Brenzcatechin. Es leuchtet aber ein, dafs im Rübensaft aufserdem noch eine Anzahl reduzierender Aldehydsäuren vorkommen müssen, welche als Oxydationsprodd. des Zuckers betrachtet werden können. Von derartigen Säuren steht die Glykuronsäure dem Zucker am

nächsten. Da deren Vorkommen in den Fabrikprodd. nicht unwahrscheinlich ist, so wurde Vf. von HERZFELD veranlaßt, zu untersuchen, ob diese reduzierende Verb. nicht auch aus der Glykonsäure erhältlich sei. Vom Traubenzucker ausgehend, stellte Vf. das Kalksalz der Glykonsäure dar und oxydierte dieses mit Brom. Aus dem Vers. glaubt Vf., wenn auch noch nicht mit Sicherheit, schließen zu können, daß in der That die Glykuronsäure oder eine ihr nahestehende Säure entsteht. (ZRüb. 1890. 787—89. September.) SACHSSE.

Menotti Zenoni, *Brenzschleimsäure und Dehydroschleimsäure.* Vf. bezieht sich auf eine nicht in diesem Blatte erschienene Arbeit von OLIVERI und PERATONER (Gz. **19**. 633) über die vorgeblichen Isomeren der Brenzschleimsäure, in welcher, wie es scheint, die Genannten über vergebliche Verss. zur Auffindung der von LIMPRICHT seiner Zeit (**73**. 367) beschriebenen Isobrenzschleimsäure berichten. Vf. ist zu demselben Resultate gekommen, wie die genannten beiden Chemiker, d. h. er hat bei der Destillation von Schleimsäure nur Brenzschleimsäure von dem F. 132—133° auffinden können. Bei der Reinigung der erhaltenen Brenzschleimsäure durch Benzol blieb im Rückstande ein gelblichrotes Pulver, welches als Dehydroschleimsäure erkannt wurde. Dieselbe war in erheblicher Menge in den vom Vf. erhaltenen Prod. vorhanden und bildet sich vornehmlich, wenn man die Schleimsäure bei niederer Temperatur destilliert. Aus dieser Dehydroschleimsäure hat Vf. den Dimethyläther dargestellt, in der Hoffnung, daß dieser sich in analoger Weise, wie der Dimethyläther der $\alpha\alpha'$-Pyrroldicarbonsäure bromieren ließe. Der Dimethyläther der Dehydroschleimsäure, $C_6H_2O_5(CH_3)_2$ krystallisiert aus W. in weißen, bei 112° schmelzenden Nadeln, erwies sich indes der Bromierung unzugänglich. Durch Erwärmen von Brenzschleimsäure mit Phenylhydrazin in den berechneten Mengen erhält man das Hydrazid der Brenzschleimsäure, $C_4H_3O—CO.N_2H_2C_6H_5$. Dasselbe bildet weiße Nadeln, welche bei 142—143° schm. (Gz. **20**. 517—20. 26/9. Bologna.) SACHSSE.

A. Combes, *Essigäther des Diacetylcarbinols.* In einer früheren Arbeit (**90**. I. 857) hat Vf. gezeigt, wie man mittels Sulfurylchlorid ein Monochloracetylaceton von der Formel $CH_3—CO—CHCl—CO—CH_3$ erhalten kann. Um von diesem Chlorür zu dem entsprechenden Alkohol überzugehen, wurde dasselbe in alkoh. Lsg. mit Kaliumacetat erhitzt, wobei sich KCl ausschied u. eine unter 21 mm Druck bei 74,5° sd. Fl. gewonnen wurde, welche die Zus. $C_5H_8O_3$ hatte. Dieselbe hat stark reduzierende Eigenschaften sowohl gegen FEHLING'sche Lsg. als gegen ammoniakalisches Silbernitrat u. giebt keine Metallverbb, dagegen eine Verb. mit Phenylhydrazin. Vf. hält die Verb. $C_5H_8O_3$ für den Essigsäureäther des Acetols u. erklärt seine Bildung nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix}CH_3—CO\\CH_3—CO\end{matrix}\!\!>\!CHCl + CH_3—COOK = \begin{matrix}CH_3—CO\\CH_3—CO\end{matrix}\!\!>\!CHOOC_2H_3 + KCl,$$

$$\begin{matrix}CH_3—CO\\CH_3—CO\end{matrix}\!\!>\!CHO_2C_2H_3 + C_2H_6O = CH_3—CO—CH_2O_2C_2H_3 + CH_3—COOC_2H_5.$$

Um die sekundäre Rk. des A. zu vermeiden, wurde das Monochloracetylaceton mit einer Lsg. von K-Acetat in Essigsäure behandelt u. das Prod. in W., dem eine konzentrierte Lsg. von Cu-Acetat beigemischt war, gebracht. Es bildete sich ein in Chlf. ll. und daraus durch Ä. fällbarer, grüner, krystallinischer Niederschlag von der Formel $(C_7H_9O_4)_2Cu$, der das Kupfersalz des Essigäthers des Diacetylcarbinols, $(CH_3—CO)_2=CHO_2C_2H_3$ darstellt, welcher in der Gruppe $CHO_2C_2H_3$ noch ein basisches Wasserstoffatom enthält. Um den Ä. zu erhalten, l. man das Cu-Salz in verd. Schwefelsäure, erschöpft mit Ä. u. destilliert im Vakuum. Unter einem Drucke von 21 mm geht bei 111° eine Fl. über, welche das erwähnte Cu-Salz regeneriert u. die Zus. $C_7H_{10}O_4$ besitzt. Der Ä. reduziert FEHLING'sche Fl. u. ammoniakalische Silberlsg., hat stark saure Rk. und giebt krystallisierbare Metallsalze. Mit Phenyl-

hydrazin entsteht eine klebrige, flüssige Verb., welche im Vakuum ohne Zers. zwischen 235—240° destilliert, u. welche durch Oxydationsmittel oder heiſse Schwefelsäure in einen blauen, in W. unl., in Chlf. u. Schwefelsäure l. Farbstoff umgewandelt wird, der alle Merkmale eines Pyrazolblaus darbietet. (Cr. **111**. 421—23. [15/9.*].) SACHSSE.

Richard Herz, *Über Triphenylaminderivate.* Vf. hat die Unterss. HEYDRICH's (B. **18**. 2156; **19**. 758) fortgesetzt u. neben dem Trinitroderivate zwei weitere Nitrierungsstufen erhalten. *Mononitrotriphenylamin*, $N(C_6H_5)_2.C_6H_4NO_2$, durch vorsichtiges Nitrieren von Triphenylamin in eisessigsaurer Lsg. mit dem doppelten Gewichte eines Gemisches von 6 Tln. HNO_3 (D. 1,49) u. 10 Tln. Eisessig. Gelbe, goldglänzende Blättchen, F. 139—140° (unter Zers.), ll. in Bzl., Eisessig, A., swl. in verd. A., unl. in W. Durch Red. entsteht *salzsaures Monamidotriphenylamin*, $N(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2HCl$, silberglänzende, in W. swl. Nadeln, u. daraus die freie Base, weiſse Flocken, die sich schnell oxydieren. *Acetylderivat*, lange, flache Nadeln, F. 179°. *Dinitrotriphenylamin*, $N.C_6H_5(C_6H_4NO_2)_2$, durch Nitrieren mit dem doppelten Gewichte eines Gemisches gleicher Teile HNO_3 u. Eisessig. Feine, gelbe Nadeln, F. 206,7°. Konz. H_2SO_4 löst es mit blauvioletter Farbe. *Salzsaures Diamidotriphenylamin*, $N.C_6H_5(C_6H_4NH_2HCl)_2$, farblose, silberglänzende Blättchen, ll. in W. *Diamidotriphenylamin*, $N(C_6H_5)(C_6H_4NH_2)_2$, farblose Nadeln aus sehr verd. A., F. 187° (unter Zers.) *Diacetylderivat*, farblose Täfelchen, F. 268—269° (unter Zers.) Die von HEYDRICH (B. **19**. 760) für das Triamidotriphenylamin angegebene Saffraninreaktion erhielt Vf. nicht, sondern aus allen drei Amidoprodd. nur tiefblaue, bis violette, indulinartige Farbenreaktionen. Die saffraninartige Farbenreaktion gelingt dagegen, wenn man 0,0005 g Triamidotriphenylamin in 5 ccm konz. H_2SO_4, die mit einer Spur rauch. HNO_3 versetzt ist, löst. Die anfangs tief dunkelgrüne Lsg. wird beim Erwärmen dunkelblau, u. durch tropfenweise zugesetztes W. unter Abkühlen geht dieses Blau unter prächtiger roter Fluoreszenz über Violett in Fuchsinrot über. Durch Einw. von Pikrylchlorid auf Diphenylamin erhielt Vf. kein isomeres Trinitrotriphenylamin, sondern *Diphenylamindipikrylchlorid*, $NH(C_6H_5)_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$, rubinrote Nadeln, F. 65—66°. Durch Ersatz des $NH(C_6H_5)_2$ durch $NK(C_6H_5)_2$ trat Zers. ein.

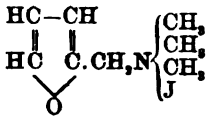
Triphenylamintrisulfosaures Na, $N(C_6H_4SO_3Na)_3$. Die Sulfosäure entsteht durch Eintragen von Triphenylamin in rauch. H_2SO_4 bei 60°. Na-Salz; weiſses Pulver.

Diphenylnaphtylamin, $N(C_6H_5)_2C_{10}H_7$. Erhalten durch Einw. von α-Bromnaphtalin auf Diphenylaminkalium in Anilinlsg. Farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 142°, ll. in Ä., Bzl., Aceton, CS_2, fast unl. in k. verd. A., unl. in W. Konz. H_2SO_4 löst mit hellgrüner Farbe. Beim Erwärmen entsteht, zum Unterschiede vom Triphenylamin, sofort eine Sulfosäure. Auf β-Dinaphtylamin wirken weder Brombenzol, noch α-Bromnaphtalin in ähnlicher Weise ein. (B. **23**. 2536—42. 15/9. Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Menotti Zenoni, *Einwirkung von Methyljodid auf Furfurylamin.* Das Furfurylamin wurde aus dem Furfuraldoxim durch Reduktion mittels Na in alkoh. Lsg. dargestellt. Nach Vollendung der Rk. wurde mit W. verd., mit HCl neutralisiert u. eingedampft. Der rotbraun gefärbte Rückstand wurde in wss. Lsg. mit Kali destilliert. Das Destillat, mit Salzsäure übersättigt, wurde zur Trockene verdampft, in der möglichst geringen Menge W. gelöst u. nochmals mit Kali destilliert. Aus dem Destillate wurde die Base mit Ä. ausgezogen, nach dessen Verdampfung eine gelbliche Fl. zurückblieb, welche fast vollständig zwischen 143—148° überging. Die letzten Anteile enthalten eine in W. wl. Base, welche ein zerfliefsliches Chlorhydrat giebt. Das Studium dieser Verb. behält sich Vf. vor. Der K. des Furfurylamins ist 145°. Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab die Formel $(C_5H_7NO.HCl)_2PtCl_4$.

Bei Einw. von Methyljodid auf Furfurylamin in methylalkoh. Lsg. entsteht unter lebhafter Rk. die Verb. $C_6H_{14}ONJ$, welche in gereinigtem Zustande ein weiſses, kry-

stallinisches, bei 118—120° schm. Pulver dargestellt. Ihre Formel wird durch das nebenstehende Schema dargestellt.



Das entsprechende Hydrat erhält man durch Zers. mit feuchtem Silberoxyd. Durch Verdampfung des Filtrates erhält man einen zerfließlichen, krystallinischen Rückstand, welcher aus der Luft CO_2 anzieht. Das Chlorid entsteht durch Zers. des Jodids in wss. Lsg. mittels frisch gefällten Chlorsilbers. Hieraus kann man weiter das gelblich krystallinische Chloraurat, $C_9H_{14}ONCl.AuCl_3$, erhalten. (Gz. **20**. 513—17. 26/9. Bologna.) SACHSSE.

E. Mellin, *Zur Kenntnis des Triphenylbenzols*. Von Triphenylbenzolderivaten sind bisher nur ein Monobrom-, ein Trinitro- u. ein Perchlorsubstitutionsprod. bekannt. Von Oxydationsmitteln wirkt nur CrO_3 ein u. zerstört den mittleren Benzolkern unter Bild. von Benzoësäure. Triphenylbenzol nimmt eine große Anzahl H-Moleküle auf. Bei Einw. von HJ u. P entsteht bei 270—280° *Dodekahydrotriphenylbenzol*, $C_{24}H_{30}$, Krystalle, die wieder schm. zu einem aromatisch riechenden Öle. CrO_3 oxydiert zu Benzoësäure, konz. HNO_3 nitriert erst in der Wärme. *Eikosihydrotriphenylbenzol*, $C_{24}H_{28}$, entsteht wie die vorige Verb.; etwas dünnflüssigeres Öl. Bei der Nitrierung des Triphenylbenzols entstehen zwei Isomere. *a-Tetranitrotriphenylbenzol*, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$, hellgelbe Nadeln, F. über 370°, fast unl. in Eisessig, l. in Nitrobenzol, Anilin u. Benzoësäureäthylester. *a-Tetraamidotriphenylbenzol*, $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$, durch Reduktion der vorigen Verb. mit Sn u. HCl. Weiße Nädelchen, F. 137° bis 138°. *a-Oktacetylderivat*, $C_{24}H_{14}[N(C_2H_3O)_2]_4$, mikr. Nädelchen, F. 156—158°.

b-Tetranitrotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$, Nädelchen, F. 108° (unter Zers.), l. in Eisessig, sowie in Ä., A. u. Bzl. Durch Reduktion bildet sich das *b-Tetramidotriphenylbenzol*, $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$, gelbliche Nädelchen, F. 96—98° (unter Zers.). *b-Oktacetylderivat*, körnige Kryställchen, F. 142—143°, l. in A., Ä. u. Eisessig. Durch Eintragen von Triphenylbenzol in rauchende Schwefelsäure bei 100° entsteht eine *Sulfosäure*. *Ba-Salz*, $C_{24}H_{16}(SO_3)_2Ba$, weiße Täfelchen. (B. **23**. 2533—36. 15/9. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) HEFELMANN.

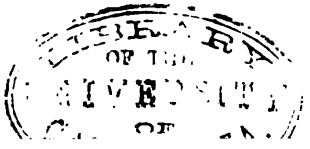
E. Dittrich, *Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumacetessigsäureester*. Im Anschluß an die Unterss. v. RICHTER's über den Dinitrophenylacetessigsäureester ließ Vf. Pikrylchlorid auf absolute alkoh. Natriumacetessigsäureesterlsg. in molekularer Menge bei gewöhnlicher Temp. einwirken u. erhielt hierbei folgende Reaktionsprodukte: 1. *Bi(trinitrophenyl)acetessigsäureester*, $C_{18}H_{12}N_6O_{16}$ (F. 205°, sandige Substanz, bezw. gelbl. Nadeln aus h. Eg., unl. in A., W. etc.), scheidet sich neben NaCl aus, von welch' letzterem es mittels W. getrennt wird. 2. *Trinitrophenylacetessigsäureester*, $C_{12}H_{11}N_3O_9$ (F. 98°, gelbe, lanzettförmige Krystalle aus A.; aus CS_2 in meßbaren, honiggelben Krystallen, ll. in h. A., Ä., Bzl.), findet sich in der alkoh. Lsg., liefert mit Natriumalkoholat eine rotbraune Natriumverb., welche beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit der molekularen Menge Pikrylchlorid obigen Ester, $C_{18}H_{12}N_6O_{16}$ (F. 205°), entstehen läßt. Der Prozeß ist demnach unter Regeneration von Acetessigsäureester nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$1.\ CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + ClC_6H_2(NO_2)_3 = NaCl + CH_3.CO.CH[C_6H_2(NO_2)_3].CO_2C_2H_5.$$

$$2.\ CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + CH_3.CO.CH[C_6H_2(NO_2)_3].CO_2C_2H_5 = CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + CH_3.CO.CNa[C_6H_2(NO_2)_3].CO_2C_2H_5.$$

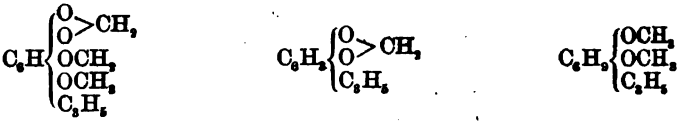
$$3.\ CH_3.CO.CNa[C_6H_2(NO_2)_3].CO_2C_2H_5 + ClC_6H_2(NO_2)_3 = NaCl + CH_3.CO.C[C_6H_2(NO_2)_3]_2.CO_2C_2H_5.$$

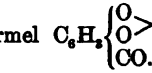
Nimmt man $^2/_3$ der molekularen Menge Pikrylchlorid, so geht die Rk. nur bis Gleichung 2, so daß nur der monosubstituierte Ester und seine Natriumverb. gebildet



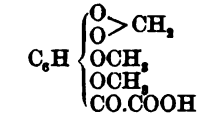
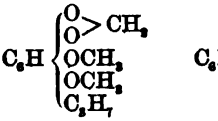
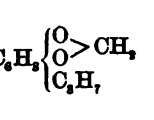
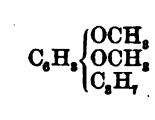
werden. — Der bisubstituierte Ester spaltet beim Behandeln (gewöhnliche Temp.) mit 10%iger alkoh. Kalilauge ein Trinitrophenyl als Pikrinsäure, bezw. als deren Kaliumverbindung ab, so daſs bei Zusatz von verd. Säuren der monosubstituierte Ester ausfällt. Ein zweites hierbei in geringer Menge auftretendes Spaltungsprodukt erwies sich als Bi(trinitrophenyl)essigsäureester, $C_{16}H_{10}N_6O_{14}$ [F. 80° (grünlich schimmernde Krystalle als Kaliumverb.), Nadeln aus A. nach Zusatz von HCl]. — Der Trinitrophenylacetessigsäureester (10 g) wird beim Erhitzen der Eg-Lsg. (100 g) mit verdünnter Schwefelsäure (20 g H_2SO_4 und 30 g W.) in Trinitrobenzylmethylketon, $C_6H_2(NO_2)_3CH_2COCH_3$ (F. 89°, gelblich-weiſse Nadeln), A. u. CO_2 nach der Gleichung: $CH_3.CO.CH[C_6H_2(NO_2)_3]CO_2C_2H_5 + H_2O = C_6H_2(NO_2)_3CH_2COCH_3 + C_2H_5OH + CO_2$ gespalten. Das Trinitrobenzylmethylketon löst sich noch (rotbraun) in Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden, so daſs wahrscheinlich der Wasserstoff der zwischen der Ketongruppe und dem Trinitrophenyl befindlichen Kohlenstoffes durch Alkalimetalle vertretbar ist. Das Keton kondensiert sich mit Phenylhydrazin zu $C_{15}H_{13}N_5O_6$ (F. 125°, ziegelrote Stäbchen aus A.), und wird unter Reduktion einer Nitrogruppe beim Behandeln mit Zinnchlorür u. konz. alkoh. Salzsäure in den Körper $C_9H_9N_3O_5$ (F. 214°, unter Zers. goldgelbe Nadeln aus Gemisch von A. u. W. 1:1) verwandelt. (B. **23**. 2720—25. 15/9. [14/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Die Analogie des Apiols mit Safrol und Eugenol*. Die kürzlich erschienene Arbeit von EYKMAN (**90**. I. 901) zwingt die Vff., wie sie sagen, zu einer unverzüglichen Veröffentlichung ihrer letzten Resultate über die oben genannten Substanzen in einer kurzen Notiz. Die Beziehungen, welche zwischen Apiol, Safrol u. Methyleugenol bestehen, lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:



Es war nun von Interesse, nachzusehen, ob auch auf die beiden letzteren die Rk. anwendbar wären, welche an dem ersteren studiert wurden. Unter denselben ist die durch alkohol. Kali bewirkte Umwandlung von gröſster Wichtigkeit, u. Vff. haben daher dieses Reagens auf Safrol u. Methyleugenol einwirken lassen, wobei *Isafrol* u. *Isomethyleugenol* erhalten wurden. Gegen EYKMAN bemerken die Vff., daſs die Isomerie von Apiol u. Isapiol schon von PATERNO u. NASINI (**89**. II. 21), außerdem durch ihre eigenen Verss. bewiesen worden ist. Das Isafrol sd. bei 246—248° u. entspricht in seinen Eigenschaften der Beschreibung, welche andere Autoren von dieser auf anderem Wege erhaltenen Verb. geben. Das Isomethyleugenol sd. bei 262°. Isafrol giebt bei der Oxydation mit Chamäleon in alkal. Lsg. Piperonylsäure u. eine neue Ketonsäure von der Formel  , welche bei 148—149° schm. Bei Oxydation mit Dichromat u. Schwefelsäure entsteht dagegen neben Acetaldehyd reichlich Piperonal. Das Isomethyleugenol verhält sich ganz ähnlich. Es liefert mit Permanganat Veratrinsäure u. eine bei 137° schm. Ketonsäure. Durch Oxydation mit Dichromat entsteht Methylvanillin u. Veratrinsäure. Auch das Isapiol giebt bei der Oxydation mit Permanganat auſser Apiol eine Ketonsäure (I), welche Vff. bald beschreiben werden.

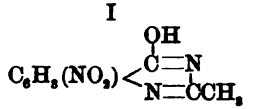
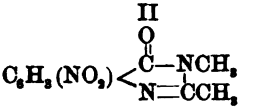
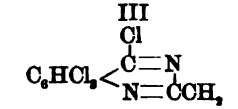
Während Apiol, Safrol u. Methyleugenol bei Einw. von Na in alkoh. Lsg. ganz unverändert bleiben, erfahren ihre drei Isomeren eine Reduktion zu Dihydroverb.: *Hydroapiol* (II) F. 35°, K. 292°; *Hydrosafrol* (III) K. 228°; *Hydromethyleugenol* (IV) K. 246°:

I  II  III  IV 

Außer den genannten Dihydroverbb. entstehen aus Isapiol u. Isosafrol Phenolverbb., in welchen die Dioxymethylengruppe zu einem Hydroxyl reduziert ist. Aus dem Isafrol erhält man das m-Propylphenol, das bei 328° sd. u. dessen Methyläther durch Permanganat in alkal. Lsg. die m-Methyloxybenzoësäure, $C_6H_4.OCH_3.COOH$, giebt. Das Isapiol wird analog in eine bei 168° unter 36 mm Druck sd. Verb. von der Formel $C_6H_2.OH.OCH_2.OCH_3.C_3H_7$ umgewandelt. Der Trimethyläther dieses Trioxypropylbenzols, dessen Unters. noch nicht ganz abgeschlossen ist, sd. bei 265 bis 266°. (Gz. **20**. 550—53. 26/9.) SACHSSE.

L. H. Dehoff, *Nitro- und Chlorderivate des β-Methyl-δ-Oxychinazolins.* Als Ausgangspunkt diente das von WEDDIGE zuerst dargestellte Anhydroacetyl-o-amidobenzol. Durch Einw. von rauchender Salpetersäure entsteht daraus das *Mononitroanhydroacetyl-o-amidobenzamid* (Formel I). Dasselbe ist l. in wss. A. u. wird auch von viel sd. W. aufgenommen; weiſses, krystallinisches Pulver mit einem Stiche ins Gelbliche. Das gepulverte Nitroanhydrid ist in k. Natronlauge u. in Ammoniak mit gelber Farbe l. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks hinterbleibt das Ammoniumsalz als blätterige, gelbbraune M., aus deren Lsg. durch Wechselzersetzung das weiſse, krystallinische Ag-Salz, $C_9H_6N_3O_4Ag$, fällt. Mit Salzen anderer Schwermetalle entstehen keine Ndd., mit HCl bildet sich keine Verb. Der Methyläther des Nitroanhydrids bildet weiſse, bei 165° schm. Nadeln. Trägt man den von WEDDIGE beschriebenen Methyläther des Anhydroacetyl-o-amidobenzamids in rauchende Salpetersäure, so erhält man denselben Nitromethyläther (Formel II), wie durch Einw. von Jodmethyl auf das Kaliumsalz des Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids (F. 165°.) Der Ä. ist ein β-γ-Dimethyl-δ-ketochinazolin.

Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf Anhydroacetyl-o-amidobenzamid entsteht ein Tetrachlorderivat, $C_9H_4Cl_4N_2$, in glänzend weiſsen, feinen Nädelchen vom F. 124—125°. In diesem *Tetrachloranhydroacetyl-o-amidobenzamid* kann ein Chloratom leicht gegen einwertige Radikale ausgetauscht werden. Durch Behandlung mit alkoh. Kali bildet sich infolge Austausches von Cl gegen HO die Verb. $C_9H_5Cl_3N_2O$ in gelblichen Prismen vom F. 206—207° u. gleichzeitig der Äthyläther dieser Oxyverb. $C_9H_4Cl_3N_2.OC_2H_5$ in glänzend weiſsen, bei 75—76° schm. Nadeln. Bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf die Tetrachlorverb. bildet sich $C_9H_4Cl_3N_2.NH_2$ durch Ersatz von Cl durch NH_2. F. 183—184°. Dieses Amid bildet mit HCl ein krystallisierendes Hydrochlorat.

I  II  III 

Analog der Einw. von Ammoniak auf das Tetrachlorderivat ist die des Methylamins, wobei $C_9H_4Cl_3N_2.CH_2NH$ entsteht, weiſse, bei 155° schm. Nadeln. Anilin in alkoh. Lsg. bildet mit dem Tetrachlorderivat die entsprechende Verb., welche mit einem Molekül Krystallalkohol krystallisiert: $C_9H_4Cl_3N_2.C_6H_5NH + C_2H_5.OH$.

Wegen des leichten Austausches dieses einen Chloratomes kann dasselbe nicht in dem Benzolkerne, sondern es muſs in dem N-haltigen Kerne stehen. Das Tetrachlorderivat erhält daher die Formel III u. ist ein *Trichlor-β-methyl-δ-chlorchinazolin.* Dem entsprechend müssen auch die anderen Derivate der Tetrachlorverb. benannt

werden. Um die Stellung der drei übrigen, im Benzolkerne befindlichen Chloratome zu bestimmen, sollte versucht werden, von dem Trichlor-β-methyl-δ-oxychinazolin, $C_9H_5Cl_3N_2O$, ausgehend, zu einem einfachen, dreimal gechlorten Benzolderivate zu gelangen. Der Vers. mifsglückte indes zunächst, jedoch behält sich Vf. die Unters. vor. (Jpr. [2.] **42**. 346—60. 10/9. [Juni.] Leipzig. Lab. WEDDIGE.) SACHSSE.

C. Paal u. **G. Otten**, *Über einige Abkömmlinge aromatischer Amine.* Während J auf Natriumform- u. Natracetanilid nicht einw., setzen sich die Halogenalkyle mit letzterem in glatter Weise um, so dafs P. HEPP diese Rk. zur Darst. der Monalkylaniline anwandte (B. **10**. 328). Nach PAAL u. BUSCH (**89**. II. 977) reagiert o-Nitrobenzylchlorid mit den Na-Verbb. des Formanilids u. des o- u. p-Formotoluids ähnlich wie Halogenalkyle. *Säurechloride* liefern unter gleichen Umständen nicht zweifach durch Säurereste substituierte Amine, sondern diese scheinen sich nur intermediär zu bilden, aber bei der Isolierung notwendigen Behandlung mit W. einen Säurerest abzuspalten, u. zwar tritt jedesmal der Atomkomplex mit kleinerer C-Zahl aus. Butyrylchlorid u. Natracetanilid geben nicht Acetbutyranilid, sondern Butyranilid. Ähnlich wie Säurechloride verhält sich *Chlorkohlensäureäther*, der bei Einw. auf Natracetanilid Phenylcarbaminsäureäther liefert; auch hier ist die Acetylgruppe durch Carboxyäthyl verdrängt worden. Auch die Einw. von *Chlormalonsäureäther* verläuft nicht normal, da der Rest: $-CH<^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5}$ nicht für Na in die Anilide eintritt, sondern sich unter Rückbildung von Form-, resp. Acetanilid zu Dicarbintetracarbonsäureäther kondensiert:

$$2C_6H_5N<^{COH}_{Na} + 2Cl.CH(CO_2.C_2H_5)_2 = 2NaCl + \underset{C_6H_5.NH.COH.}{C{=}(CO_2.C_2H_5)_2 \atop C{=}(CO_2.C_2H_5)_2} +$$

Normales Verhalten zeigen dagegen die *Halogenfettsäureäther*. Chloressigsäureäther oder α-Brompropionsäureäther liefern mit Natriumform-, resp. -acetanilid glatt die betr. formylierten, resp. acetylierten Anilidofettsäureäther. α-Bromisobuttersäureäther u. β-Jodpropionsäureäther reagieren schon wieder in anderem Sinne: neben regeneriertem Anilid tritt eine basische, nicht näher untersuchte Substanz von fast gleicher empirischer Zus. wie das Hydrazobenzol auf. Chloracetessigäther liefert neben dem Anilid den erwähnten basischen Körper u. Chloraceton. Verss. mit Chloraceton u. Bromacetophenon lieferten aufser dem zurückgebildeten Anilid kein faßbares Prod.

Formanilidoessigäther, $C_6H_5N<^{COH}_{CH_2.CO_2.C_2H_5}$, aus Chloressigäther u. Natriumformanilid, in Bzl. suspendiert, dargestellt. Bräunliches Öl, K. 290—295°. *Formanilidoessigsäure*, $C_6H_5N<^{COH}_{CH_2.CO_2H}$, aus dem Ester durch Verseifung mit alkoh. KOH. Kurze Säulen, F. 123—124°, ll. in Ä., A., Eisessig, Alkalien, Alkalicarbonaten u. Mineralsäuren, wl. in k., ll. in h. W. *Na-Salz*, $C_9H_8.NO_3Na$. Krystallin. Krusten. *Acetanilidoessigäther*, $C_6H_5N<^{COH}_{CH_2.CO_2.C_2H_5}$, aus Chloressigäther u. Natriumacetanilid. Gelbes Öl, K. 298—300°. Auch durch Esterifikation von Acetanilidoessigsäure erhalten. *Acetanilidoessigsäure*, $C_6H_5N<^{CO}_{CH_2.CO_2H}$, durch Verseifung des Esters; von REBUFFAT aus Anilidoessigsäure u. Acetanhydrid dargestellt. Giebt, mit PCl_5 oder $POCl_3$ behandelt, wahrscheinlich einen Chlorphosphorsäureester, läfst sich nicht nitrieren u. ist nach Verss. von PENZOLDT physiologisch indifferent. *Na-Salz*, Krystalle, ll. in W., Zus. $C_{10}H_{10}NO_3Na$. *Ba-Salz*, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba.3H_2O$, zu Büscheln vereinigte Nadeln. *Cu-Salz*, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu$, grünes Krystallpulver, fast unl. in W. *Acetbromanilidoessigsäure*, $C_6H_9.BrN<^{CO.CH_3}_{CH_2.CO_2H}$, durch Eintragen der vorigen Säure

in Br. Nadeln, F. 176—177°, leicht l. in wss. Alkalien. *Acet-p-toluidoessigsäure*, $C_6H_4.CH_3N<\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, grofse Blätter, Tafeln oder perlmutterglänzende Schuppen, F. 174—175°; fast unl. in Ligroin, leichter l. in h. Essigäther u. a. *Na-Salz*, $C_{11}H_{12}NO_3Na.3H_2O$. Weifse Blättchen, ll. in W.

α-Formanilidopropionsäure, $C_6H_5N<\begin{matrix}COH\\CH<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\end{matrix}$, farblose Prismen, l. in A., Ä. u. h. W. *Ba-Salz*, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba.H_2O$, Krystallpulver, ll. in W. *α-Acetanilido-propionsäureäther*, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO.CH_3\\CH<\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$, gelbes Öl, K. 294—298°. Daraus durch Verseifen *α-Acetanilidopropionsäure*, von NASTVOGEL (**90**. II. 302) durch Acetylierung der Anilidopropionsäure dargest. *Na-Salz*, $C_{11}H_{12}NO_3Na.3H_2O$, glänzende, lang gestreckte Blättchen, ll. in W., wl. in A. (B. **23**. 2587—99. 15/9. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

A. Hantzsch, *Die stereochemisch-isomeren Oxime des p-Tolylphenylketons*. (Zweite Mitteilung.) Vf. ergänzt und erweitert seine **90**. II. 342 gemachten Mitteilungen. Die Umlagerung des α-Oxims in die β-Verb. erfolgt, bei Abwesenheit von Hydroxylamin, allein durch Erhitzen der alkoh. Lsg., allerdings unter erheblicher Rückbildung von Keton. Vollständig ist die Umlagerung auch bei Ggw. von Hydroxylaminchlorhydrat nicht. Der aus Benzylchlorid nur langsam sich bildende β-Benzyläther entsteht glatt mit Benzylbromid; wenn rein, wird er weder beim Erhitzen mit W. oder A., noch beim Einleiten von HCl in die äther. Lsg. verändert. Eine merkwürdige Erscheinung bietet das β-Acetylderivat, welches kaum rein zu erhalten ist, da es aufserordentlich leicht in das α-Derivat übergeht. Besonders leicht erfolgt die Umwandlung in alkoh. Lsg., namentlich beim Erwärmen, ein Umstand, der erklärt, weshalb AUWERS das β-Oxim nicht finden konnte (**90**. I. 587). AUWERS krystallisierte nämlich zur Reindarstellung das Acetylderivat aus A. um. Ähnlich den Acetylverbb. verhalten sich die Carbanilidoverbb., auch hier lagert sich die β-Verb. leicht in die α-Verb. um. Diese Umlagerungen sind im Gegensatz zu der des freien α-Oxims in das β-Oxim vollständig. Die leichte Überführbarkeit gewisser β-Verbb. in α-Verbb. betrachtet Vf. durch die negative Natur des in die Oximidogruppe eintretenden Radikals verursacht. Übrigens sind bei anderen raumisomeren Oxime die Acetyl- und Carbanilidoverbb. beständiger, so dafs auch der schon hervorgehobene Einfluſs des Methyls zur Geltung kommt. (B. **23**. 2776—80. 15/9. [15/8.] Zürich.) WAGNER.

C. Liebermann, *Zur Theorie der Truxillsäuren*. Vf. glaubt, dafs die BAEYER'sche Theorie der Hexamethylenverbb., sinngemäfs auf den Tetramethylenring übertragen, für die Isomerie der Truxillsäuren (Dizimmtsäuren) heranzuziehen sei, und erörtert die Zahl (11) der theoretisch möglichen Isomeren. Eine Klassifikation der Truxillsäuren nach diesen Gesichtspunkten unterläfst Verf. noch. (B. **23**. 2516—18. 15/9. [4/8.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Oglialoro u. **O. Forte**, *Kresolzimmt- und m-Kresolglykolsäure*. Vff. haben die der Formel $\begin{matrix}C_6H_5—CH=C—COOH\\O.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$ entsprechenden o-, m- u. p-Kresolzimmtsäuren dargestellt, indem sie die entsprechenden Kresolglykolsäuren mit Benzaldehyd u. einer gewissen Menge von Essigsäureanhydrid erwärmten. Aufser der genannten Zimmtsäure beschreiben Vff. noch die m-Kresolglykolsäure, die bis dahin noch nicht dargestellt ist.

Die *o-Kresolzimmtsäure* bildet, aus wss. A. krystallisiert, weifse, bei 167—168° schm. Prismen, die namentlich in warmem A. ll., in Ä., Chlf., Bzl. mäfsig u. in PAe.

fast unl. sind. Das Barytsalz, $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba.H_2O$, ist auch in h. W. wl. u. wird durch Sättigen der Säurelsg. mit Baryt u. Entfernung des überschüssigen Baryts durch CO_2 dargestellt. Das Ag-Salz, $C_{16}H_{13}O_3Ag$, durch Wechselzers. von Silbernitrat mit dem vorigen erhalten, zers. sich schon bei 100°. Mit Jodmethyl behandelt, liefert es den Methyläther $C_{17}H_{16}O_3$, welcher farblose, bei 61° schm. Blättchen bildet. Behandelt man die Lsg. dieses Ä. in Methylalkohol vorsichtig mit Br, so erhält man glänzend gelbe Schüppchen einer bei 231° schm. Br-Verb. von der Formel $C_{17}H_{12}Br_6O_3$. Es hat also Substitution u. Addition von Br stattgefunden.

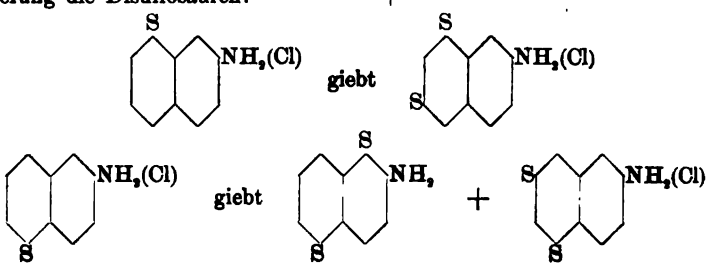
m-Kresolglykolsäure, $C_9H_{10}O_3$. Dieselbe wurde in analoger Weise wie die o- u. p-Säure dargestellt durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von m-Kresol u. Monochloressigsäure u. darauffolgendem Zusatze einer hinreichenden Menge von Natronlauge. Aus dem gereinigten Na-Salze schied sich die Säure in weifsen, bei 102° schm. Krystallen ab. Das Ba-Salz $(C_9H_9O_3)_2Ba + 6H_2O$ krystallisiert.

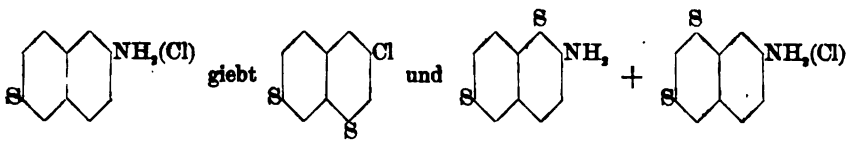
m-Kresolximmtsäure wurde wie die o-Verb. dargestellt, schm. bei 155°, ll. in A. u. Ä., krystallisiert in weifsen Nadeln. Das Silbersalz, durch Wechselzers. zwischen dem neutralen Ammoniaksalz u. Silbernitrat dargestellt, ist weifs u. am Lichte wenig veränderlich. Der Methyläther war nicht zum Krystallisieren zu bringen, weshalb sich die Vff. auf Darst. des Br-Derivates beschränkten. Letzteres bildet farblose, bei bei 109° schm. Krystalle von der Formel $C_{17}H_{16}Br_2O_3$. Hier hat also zum Unterschiede von dem Bromderivate der o-Säure (s. o.) nur Addition von Br stattgefunden.

p-Kresolximmtsäure. Die Säure wurde trotz vieler Verss. nicht vollständig rein erhalten. Das Präparat schm. bei 159—160°, bildete weifse Nadeln, enthielt aber weniger Kohlenstoff als berechnet. Auch für diese Säure wie für die isomere m-Säure konnte das Ba-Salz nicht krystallisiert erhalten werden. Das Silbersalz wurde nicht rein erhalten, der daraus gewonnene Methyläther krystallisierte nicht, u. das endlich aus diesem dargestellte Bromderivat enthielt so viel Br, wie einem blofsen Additionsprod. entspricht. Letztere Substanz schm. bei 124—125°. (Gz. **20**. 505—13. 26/9. Neapel. Chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

L. Lederer, *Neue Synthese des Indigos*. Anilidoessigsäure wird unter Umrühren in die vier- bis fünffache Menge geschmolzenen Ätznatrons eingetragen. Die Schmelze, welche anfangs nur schwache Gelbfärbung zeigt, wird so lange erwärmt, bis die Farbe in reines Orange übergeht. Dieser Augenblick zeigt das Ende der Rk. an. Die M. wird in viel W. gelöst, wobei sich der Indigo sofort in reinem Zustande abscheidet. Pseudindoxyl oder Indoxyl, deren Bild. bei dieser Rk. zu erwarten war, konnte nicht erhalten werden. Wahrscheinlich wird intermediär gebildetes Pseudindoxyl durch die verhältnismäfsig hohe Temperatur des geschmolzenen Alkalis gleich zu Indigblau oxydiert. (Jpr. [2.] **42**. 383. 10/9. [August.] Waldhof-Mannheim.) SACHSSE.

Henry E. Armstrong und **W. P. Wynne**, *Vergleich des Einflusses, den die in Naphtalinderivaten enthaltenen Radikale Cl, OH und NH_2 auf die Bildung von Disulfosäuren ausüben*. Es entstehen aus den folgenden Monosulfosäuren durch Sulfonierung die Disulfosäuren:





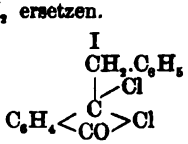
Zwei Sulforadikale können nicht in benachbarten Para- oder Peristellungen verbleiben, wiewohl derartige Verbb. oft zuerst, dem α-Gesetz folgend, entstehen. Verschiedene Radikale üben einen sehr verschiedenen Einfluſs auf die Umlagerungen aus; so lagert sich das Sulfonierungsprod. von β-Naphtol sehr schnell, das von β-Naphtylamin sehr langsam u. erst bei hoher Temperatur in die 2.3'-Sulfosäure um. Ebenso verschieden verhalten sich α-Naphtylamin und α-Naphtol. Bei groſsem Überschusse von Schwefelsäure tritt der Einfluſs der Radikale OH oder NH_2 zurück. Bei der Sulfonierung von Disulfosäuren ist das Prod., wenn Chlorsäuren vorliegen, einfacher als bei Amidosäuren, u. einfacher bei diesen, als bei Hydroxylderivaten. Es ist auch möglich, daſs in vielen Fällen nicht Umlagerung stattfindet, sondern Bildung von höheren Sulfosäuren, welche im weiteren Verlaufe der Rk. hydrolysiert werden. Zwar ist bei den Rkk. kein W. zugegen, aber es ist möglich, daſs H_2SO_4 sich mit SO_3 verbindet u. dadurch W. frei macht. (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 174—75.) BODL.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Notiz über die Einwirkung von Kali auf Naphtalin-1.3-disulfosäure.* Wird die Naphtalin-m-disulfosäure (**90**. I. 644) mehrere Stunden mit der drei- bis vierfachen Menge Kali auf 280—300° erhitzt, so entsteht Trihydroxynaphtalin, $C_{10}H_5(OH)_3$; es krystallisiert aus W. in kleinen Tafeln, aus PAe. in kleinen weiſsen Aggregaten, sublimiert in glänzenden, dünnen Tafeln u. ist sll. in Ä., Chlf., CS_2, Aceton, Bzl. und Bzn., und giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. (LChS. [19/6.*]; ChN. **62**. 175.) BODLÄNDER.

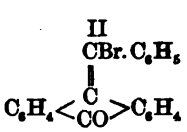
Carl Bach, *Über Benzyloxanthranol* (vergl. **90**. II. 107.) Als Beweis für die Ggw. einer HO-Gruppe im Benzyloxanthranol stellte Vf. das Chlorid, *Benzyloxanthranolchlorid* (I) dar; farblose Blättchen, F. 95—102°, mit W. zersetzlich. Lsg. in Bzl. fluoresziert blau.

Benzyldihydroanthranol entsteht durch Red. von Benzyloxanthranol mit Zn-Staub u. NH_3 oder mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. Gelbliche Nädelchen, F. unscharf, zers. sich bei 130—140°; in konz. H_2SO_4 mit gelber, in Grün umschlagender Farbe l. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Eisessig fast quantitativ in Benzylanthracen u. W. Das Br-Atom im Brombenzylenanthron (II) läſst sich leicht durch H, C_2H_5O u. NH_2 ersetzen.

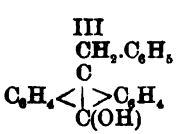
I



II



III

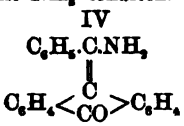


Benzylanthranol (III) entsteht durch Reduktion von Brombenzylenanthron mit Na-Amalgam. Gelbe Nadeln, F. 183—184°, aus Bzl., ll. in A., Ä., Bzl. u. Eisessig, in H_2SO_4 mit gelbroter Farbe.

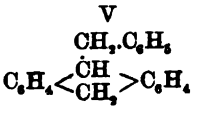
Äthoxybenzylenanthron, gelbe Blättchen, F. 171—173° unter Zers., ll. in Bzl., A., Ä. u. Eisessig.

Amidobenzylenanthron (IV) wird durch Sättigen von in Bzl. gelöstem Brombenzylenanthron mit NH_3 erhalten.

IV



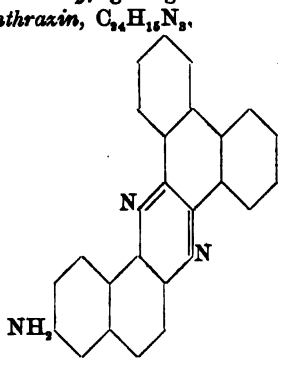
V



Orangefarbene, amorphe Flocken, F. 150—152°, l. in konz. H_2SO_4 mit hellvioletter Farbe. Als weitest gehende Reduktionsstufe hat Vf. das *Benzylanthracendihydrür* (V) dargestellt. Durch Reduktion von Benzylanthracen mit Na-Amalgam oder durch Reduktion von Benzyloxanthranol mit JH u. P im geschlossenen Rohre. Prismatische Nadeln, F. 110—111°, l. in h. konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe. (B. **23**. 2527—30. 15/9. Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

E. Löwe, *Zur Konstitution des Dinitro-β-naphtols*. Das von WALLACH und WICHELHAUS (B. **3**. 846) dargestellte Dinitro-β-naphtol, das Isomere des Martiusgelb, geht nach GRÄBE u. DREWS (B. **17**. 1171) bei der Oxydation in die β-Nitrophtalsäure (1, 2, 4) über; in jeden der beiden Naphtalinringe tritt demnach eine NO_2-Gruppe, u. die im nicht hydroxylierten Ringe befindliche nimmt die β-Stellung ein. Vf. suchte zu entscheiden, in welche der beiden β-Stellungen letztere NO_2-Gruppe tritt. *Ba-Salz* des Dinitro-β-naphtols, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$, orangefarbene Nadeln. *Diamido-β-naphtolchlorhydrat*, $C_{10}H_5(OH)(NH_2.HCl)_2$; fast farblose Nadeln. Die freie Base oxydiert sich leicht an der Luft. *Triacetylverbindung;* silberglänzende Nadeln, F. 203°. *Tribenzoylverbindung*, farblose Blättchen, F. 265°.

Diamido-β-naphtylaminchlorhydrat, $C_{10}H_5(NH_2)_2 2HCl$, schwach gelb gefärbte Nadeln. Die freie Base wurde schon von GRÄBE u. DREWS dargestellt (l. c.). Das Hydrochlorat dissociiert. Das *Sulfat*, $[C_{10}H_5(NH_2)_2]_2(H_2SO_4)_3$, Krystalle, swl. in sd. W. *Triacetylverbindung;* die Acetylierung geschah nur mittels Acetanhydrid, um die Bild. von Anhydrobasen zu vermeiden. Weiße Nadeln, F. 280°. *Tribenzoylverbindung*, gelb gefärbte Nadeln, F. 277°, swl. in W. u. A. *β-Amidonaphtophenanthrazin*, $C_{24}H_{15}N_3$.

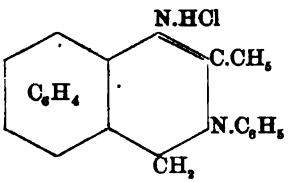


Behufs Ortsbestimmung der im hydroxylierten Kern befindlichen NO_2-Gruppe des Dinitro-β-naphtols kondensierte Vf. Diamido-β-naphtylamin mit Phenanthrenchinon in salza. Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat u. wenig Eisessig. Blattgoldfarbige, glänzende Krystalle. Das gebildete Eurhodin löst sich in HCl mit rotbrauner Farbe, in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe. Die Entstehung der Verb. beweist, daß die NO_2-Gruppe im Dinitro-β-naphtol in der Orthostellung zum HO steht. Die Entscheidung der Frage, ob die andere NO_2-Gruppe in β- oder β_1-Stellung sich befindet, suchte Vf. durch Überführen des Dinitro-β-naphtylamins in ein Dinitronaphtalin, durch Reduktion desselben u. Umwandlung des Reduktionsprod. mittels der von GATTERMANN modifizierten SANDMEYER'schen Rk. in das entsprechende Dichlornaphtalin vergeblich zu gewinnen. Es entstand nur in sehr geringer Menge ein neues *Diamidonaphtalin*, $C_{10}H_6(NH_2.HCl)_2$, dessen Hydrochlorat in gelben Nadeln krystallisiert. Die Ausbeuten waren zu gering. (B. **23**. 2542—46. 15/9. Berlin. Organ. Labor. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Fr. Goldmann, *Über Mesoanthramin*. Von den Monamidoverbb. des Anthracens war bisher nur das Anthramin bekannt, das LIEBERMANN (B. **15**. 226) und RÖMER (B. **15**. 223) dargestellt hatten. Vom Anthranol ausgehend, durch Einw. von wss. NH_3 bei 200° erhielt Vf. *Mesoanthramin*, $C_6H_4<\begin{matrix}C.NH_2\\CH\end{matrix}>C_6H_4$, goldgelbe, nicht luftbeständige Blättchen ohne scharfen F., swl. in sd. W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. *Salzsaures Salz*, $C_{14}H_9NH_2.HCl$, farblose Nadeln. Liefert mit Diazobenzolsulfosäure in alkoh. Lsg. einen fuchsinroten (Azo-?) Farbstoff. *Acetylderivat*, farblose Nadeln, F. 273—74°. *Diacetylderivat*, farblose Na-

deln oder Täfelchen, F. 159°. *Mesoanthraminhydrür*, $C_{14}H_{11}NH_2$; durch Reduktion von Mesoanthramin mit Na-Amalgam. Farblose Nädelchen, F. 92°, ll. in absolutem A., Ä., Bzl. Die alkoh. Lsg. fluoresziert nicht. *Salzsaures Salz*, weifse Nädelchen, ll. in W. ohne Zers. Das Mesoanthraminhydrür zers. sich bei anhaltendem Kochen in stark salzsaurer Lsg., ganz analog dem Hydroanthranol v. PERGER's (Jpr. N. F. **23**. 137), quantitativ in Ammoniak u. Anthracen. (B. **23**. 2522—26. 15/9. Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

C. Paal und **Fr. Krecke**, *Zur Kenntnis der Dihydrochinazoline.* Durch Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbb. des Formanilids und Formo-o- und p-toluids und nachfolgende Reduktion gelangt man nach PAAL und BUSCH (**89**. II. 977) zu Chinazolinderivaten. Nicht reagiert nach Verffn. o-Nitrobenzylchlorid mit Natracetanilid oder Natracettoluid, so dafs zur Gewinnung der Acetylverb. o-Nitrobenzylanilin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht (1—2 Stunden) wurde, wobei der Übergang glatt vor sich geht. Das so erhaltene o-Nitrobenzylacetanilid, $NO_2.C_6H_4.CH_2N(C_6H_5)(COCH_3)$ (F. 75°, durchsichtige, meist etwas gebliche Krystalle, unl. in W., wl. in Lg., ll. in A., Ä. etc.), liefert bei der Reduktion mit Zinn (kein Überschufs!) und Salzsäure ein Zinndoppelsalz (F. 122°, weifse Nadeln, ll. in h. A., fast unl. in W.), aus welchem durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff das *2-Methyl-3-phenyldihydrochinazolinchlorhydrat*:



$+ 2H_2O$

(F. 256—257°, farblose, durchsichtige Rhomboeder, ll. in h. W. und A.) gewonnen wird, dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$ (Zersetzungspunkt 223°, aus h. A.), in orangefarbigen Nadeln krystallisiert. Durch Zusatz von Alkali zur wss. Lsg. des möglichst reinen salzsauren Salzes scheidet sich dann das *2-Methyl-3(n)-phenyldihydrochinazolin*, $C_{15}H_{14}N_2$ (F. 58—60°, Nädelchen von wachsartiger Konsistenz, unl. in W., l. in Lg., ll. in Ä., A., Bzl. etc.), zunächst als farbloses Öl aus. Die glatte Bildung dieses Chinazolins aus dem o-Nitrobenzylacetanilid ist auffallend, wenn man hiermit die diesem verwandten o-Nitrobenzylbenzanilid und o-Nitrobenzylacet-p-toluid (LELLMANN) vergleicht, welche nach SÖDERBAUM und WIDMAN keine Chinazolinderivate bei der Reduktion geben. Zur Kontrolle reduzierten daher Vff. das o-Nitrobenzylanilin mit Zinn und Salzsäure, um das Reduktionsprod. mit dem aus o-Nitrobenzylacetanilid vergleichen zu können, u. fanden die Prodd. total verschieden. Bei der Reduktion des o-Nitrobenzylanilins wurde zunächst das *Zinndoppelsalz* (F. 95—100°, weifse Nadeln, Krystallwasser enthaltend, F. 138°, wasserfrei, wl. in W., ll. in A.) erhalten und aus diesem die Base $C_{13}H_{10}N_2$ (F. 81—83°, fast farblose Nadeln aus A., ll. in Bzl, A., Ä. etc.), abgeschieden. Die Konstitution der letzteren mufs noch festgestellt werden. (B. **23**. 2634—41. 15/9. [14/8.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Wilhelm Königs, *Über die Bildung von Lepidinderivaten aus Chinen und Cinchen.* Vf. u. W. J. COMSTOCK hatten das Chinin und Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, auf Chinen, $C_{20}H_{22}N_2O$, das Cinchonin u. Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, auf Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$, zurückgeführt, und sollten nun Chinen u. Cinchen ineinander umgewandelt werden. Bei den diesbezüglichen Verss. fand Vf. folgendes: 1. Chinen — ebenso wie Chinin — geht bei 14tägigem Stehen mit stärkster Bromwasserstoffsäure (D. 1,49) unter Loslösung von 1 Mol. Brommethyl in Hydrobromoxycinchen, $C_{19}H_{21}BrN_2O$ (F. 180 bis 190°, wl. in A., Ä.. l. in Chlf., Bzl.) über, welches alkalilösliches Additionsprod. beim Kochen mit alkoh. Kali unter Abspaltung von HBr das *Oxycinchen*, $C_{19}H_{20}N_2O$ (F. 100—110°, gelblich, amorph, ll. in A., Methylalkohol, l. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in

Lg., h. W.), liefert. Letzteres giebt wie das Chinen beim Kochen mit HBr (D. 1,49) unter Abspaltung von 1 Mol. NH_3 u. Aufnahme von 1 Mol. W. Apochinen, $C_{19}H_{19}NO_2$, spaltet sich aber beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak unerwartet unter Bildung von *p-Amidolepidin*, $NH_2.C_9H_5(CH_3)N$ (F. 168—170°, farblose Nadeln, ll. in A., Chlf., l. in Ä., h. W.), und nicht von Amidocinchen. 2. Beim Erhitzen von Chinen mit etwas Essigsäure und W. auf 200° oder beim Erhitzen (200°) des salzsauren Chlorzinkdoppelsalzes des Chinens mit W. entsteht neben einem zweiten noch nicht untersuchten Spaltungsprodukt (ll., bisher nicht krystallisierend) das *p-Methoxylepidin*, $C_{11}H_{11}NO + H_2O$ (F. 50—52°, farblose Nädelchen aus verd. h. A.). Dasselbe giebt noch in starker Verd. die Chininreaktion mit Chlorwasser u. Ammoniak, jedoch ist die Färbung etwas mehr bläulich-grün, und es scheidet sich aus nicht allzu verdünnten Lgg. ein an Berlinerblau erinnernder Nd. aus; es fluoresziert auch in Lg. wie Chinin. — Salze des p-Methoxylepidins: a) salzsaures Chlorzinkdoppelsalz (F. 245° unter Zers., farblose Nädelchen), b) Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$ (F. 236—237° unter Zersetzung, orangegelb, krystallinisch; wl. in h. W.). 3. Dasselbe *p-Methoxylepidin* erhielt Verf. neben p-Methoxychinolin (Butlerow und Wischnegradsky) beim Erhitzen (210—220°) von Chininsulfat (40 g) mit Ätzkali (95 g) u. W. (45 ccm), Durchleiten (6—7 Stunden) überhitzter Wasserdämpfe etc. 4. Das aus dem p-Methoxylepidin durch Kochen (3—4 Stunden) mit konz. Bromwasserstoffsäure (D. 1,49), Fällen mit Na_2CO_3, Lösen in NaOH, Fällen durch CO_2 gewonnene *p-Oxylepidin*, $C_{10}H_9NO$ (F. 216—218°, unter Zers., wl. in h. W.), krystallisiert aus A. (50%ig) in farblosen Nädelchen. Dasselbe entsteht auch in geringen Mengen durch Erhitzen (210—220°) von Oxycinchen mit Chlorzinkchinolin u. einigen Tropfen W., ferner durch Erhitzen (200°) von salzsaurem Chlorzinkoxycinchen mit wenig W. und ferner neben Methoxylepidin (s. o.) aus salzsaurem Chlorzinkchinen. 5. Das Cinchen spaltet beim Erhitzen (200°) mit wenig Essigsäure und W. reichlich *Lepidin* ab. — Da nun Chinin unter denselben Bedingungen u. salzsaures Cinchonin (beim Erhitzen mit W. auf 210—220°) nur Spuren von Lepidin liefern, während letzteres aus Benzylidenlepidin, $C_9H_6N—CH=CH.C_6H_5$, in ähnlicher Spaltung wie beim Cinchen u. Chinen in beträchtlichen Mengen entsteht, so könnte man annehmen, daſs in letzteren die beiden dem Chinolinrest zunächst befindlichen Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind, $C_9H_6N—CH=CH—$, ferner daſs im Chinin u. Cinchonin an diese beiden Kohlenstoffatome ein Atom H und ein OH angelagert sind, und daſs diese deshalb schwerer gespalten werden als ihre „Anhydrobasen" Chinen und Cinchen. (B. **23**. 2669—79. 15/9. [12/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Wachter.

Albert Busch u. W. Königs, *Über einige Substitutionsprodukte des Lepidins.* Die aus dem Chinin von Königs (vorige Mitteilung) erhaltenen einfachen Substitutionsprodd. des Lepidins muſsten der nämlichen Reihe wie das Oxydationsprod. des Chinins, die Chininsäure, angehören, für welche Skraup (MCh. **4**. 695) die Darstellung der Methoxylgruppe nachwies. Zur Darst. von p-Substitutionsprodd. aus dem Lepidin wurde letzteres (2 g gemischt mit der achtfachen Menge reiner Schwefelsäure) bei hoher Temperatur (300°, ½ Std.) der Sulfurierung unterworfen u. hierbei *p-Lepidinsulfosäure*, $CH_3.C_9H_5(SO_3H)N + H_2O$ (seidenglzd., fast farblose Nadeln mit einem Stich ins Grüne, wl. in k. W., ll. in h. W.) erhalten. Diese ist von der Lepidinsulfosäure aus Homohydrocinchoninsäure (Weidel u. Hazura, MCh. **5**. 652) gänzlich verschieden u. wird beim Erhitzen (170°, 6 Stdn.) mit Benzaldehyd, Chlorzink u. W. in *Benzylidenlepidinsulfosäure*, $C_9H_6—CH=CH.C_9H_5(SO_3H)N + 2H_2O$ (schwefelgelb, Wasserverlust bei 180° unter Übergang der Farbe in dunkel orangegelb) übergeführt. Letztere wird durch Behandeln ihres Natriumsalzes mit Permanganat in der Kälte zu *Sulfocinchoninsäure*, $HO.CO.C_9H_5(SO_3H)N + H_2O$ (farbl. Nadeln aus W., ll. in h. W., sehr wl. in absol. A.) oxydiert, welche mit Ausnahme des Krystallwassergehaltes in allen Punkten mit der β-Sulfocinchoninsäure Weidel's

(MCh. **2**. 565) übereinstimmt. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie glatt β-Oxycinchoninsäure (identisch mit SKRAUP's Xanthochinsäure) und gehört daher höchst wahrscheinlich ebenfalls zu den p-Substitutionsprodd. des Lepidins. — Aus p-Lepidinsulfosäure (0,5 g) erhielten Vff. beim Schmelzen mit Ätznatron (4 g heifs gelöst in wenig W.) *p-Oxylepidin*, $CH_3.C_9H_5(OH)N$ (F. 216—218°, identisch mit dem aus Chinin erhaltenen Körper). Wird letzteres mit dem doppelten Gewichte Chlorzinkammoniak u. 2 Tln. Salmiak erhitzt (200°, 8 Std., Einschmelzrohr), so resultiert *p-Amidolepidin*, $CH_3.C_9H_5(NH_2)N$ (F. 169—170°), welches völlig mit dem aus Oxycinchen erhaltenen Amidolepidin übereinstimmt. — Wird Lepidin mit reiner Schwefelsäure ohne Kühlung vermischt u. langsamer auf 300° erhitzt, so erhält man beim kurzen Schmelzen der Sulfosäure (etwas verschieden von der p-Säure), mit gleichen Teilen Kali- u. Natronhydrat etc. *o(?)-Oxylepidin* (F. 141°, grünliche Nadeln aus Lg., eigentümlicher Geruch, ll. in Bzl., Chlf.; l. in sd. A. u. W.). Es verhält sich wie o-Oxychinolin, ist flüchtig mit Wasserdämpfen, giebt mit Eisenchlorid ebenfalls grüne Färbung, u. kann die Verb. daher als o-Oxylepidin betrachtet werden. Das Platinsalz derselben, $C_{20}H_{20}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisiert in orangegelben Nadeln. — o(?)-Nitrolepidin, $C_{10}H_8N_2O_2$ (F. 126—127°, farbl. Blättchen aus h. absol. A.), entsteht durch Versetzen von Lepidin (1 Tl.) mit reiner Schwefelsäure (unter Kühlung) und Hinzufügen eines erkalteten Gemenges entröteter rauchender HNO_3 (D. 1,525, 5 Tle.) u. reiner H_2SO_4 (5 Tle.), wobei zunächst gekühlt u. dann das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Dieses Nitrolepidin liefert bei der Reduktion die Amidoverb. (F. gegen 75°). Schliefslich sei erwähnt, dafs auch das o-Nitrochinolin (F. 89°) am besten durch Nitrieren in der Kälte mit obigem Gemisch dargestellt wird. (B. **23**. 2679—88. 15/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

V. Grandis, *Einwirkung von Glycerin auf Eieralbumin.* Im Jahre 1856 hat BERTHELOT gefunden, dafs sich Glycerin in Berührung mit Albumin in eine zuckerähnliche Substanz umwandle, aber erst viel später hat FISCHER (**87**. 691) einen Weg gezeigt, auf welchem man vom Glycerin zu einer Glykose gelangen kann. Die Wichtigkeit der Umwandlung des Glycerins in Zucker hat bereits BERTHELOT erkannt, insofern dadurch die Möglichkeit der Beteiligung der Fette an der Zuckerbildung gegeben ist. Vf. hat seine Verss. sowohl mit rohem, als mit gereinigtem Albumin angestellt. Das angewandte Glycerin war vollständig rein, vollkommen neutral u. reduzierte weder FEHLING'sche Lsg., noch ammoniakalische Silberlsg. Eine bestimmte Menge des Albumins wurde vollständig trocken mit dem gleichen Volum Glycerin eine Stunde bis $^1/_2$ Stunde lang gekocht und dann die Fl. unter Druck filtriert. Das Filtrat trübte sich auf Zusatz von A., welcher etwas Ä. enthielt, u. schied nach einiger Zeit reichlich Flocken einer weifslichen Substanz ab. Dieselbe war in W., namentlich in sd. W. l. u. gab eine opaleszierende Lsg. Aus den mit dieser Lsg. angestellten Rkk. läfst sich schliefsen, dafs es sich um Hemialbumose handelt, indes entfernen sich die analytischen Resultate weit von der Zus. dieser Substanz u. nähern sich mehr der des Antipeptons von KÜHNE. Die Mitwirkung der Wärme ist bei dieser Umwandlung des Albumins nicht notwendig, denn wenn man Albumin einige Wochen mit Glycerin in Berührung läfst, so erhält man genau dieselbe Substanz, die übrigens, wie sich Vf. überzeugte, in dem angewandten Glycerin von vornherein nicht enthalten ist.

HOFMEISTER hat gefunden, dafs die Leber im normalen Zustande niemals Peptone enthält. Vf. hat daher versucht, ob auch das stark differenzierte Albumin, welches das Parenchym bildet, und welches unter gewissen Umständen eine Umbildung in Fett erfährt, in derselben Weise durch Glycerin modifiziert wird, wie das Eieralbumin. Die Resultate dieser Verss. liefsen sich indes nicht zu sichern Schlüssen verwerten.

Die Fl., welche von dem umgewandelten Albumin befreit ist, enthält eine FEHLING'sche Lsg. reduzierende Substanz u. Spuren von Säuren. Die Art der Umwandlung, welche das Albumin in Berührung mit Glycerin erfährt, läfst sich indes nicht feststellen. Giebt man auch zu, dafs eine wahre Hemialbumose entsteht, so ist doch nicht verständlich, wie dieselbe als erste Hydratationsstufe des Albumins unter Einw. von Glycerin entstehen kann, da man keinen Fall kennt, in welchem Glycerin hydratisierend wirkt. Zieht man indes in betracht, dafs das Glycerin gleichzeitig in Zucker verwandelt wird, u. dafs es sich zu diesem Zwecke zunächst unter Verlust von zwei Mol. W. in Akroleïn verwandeln mufs, so ist es möglich, dafs die Umwandlung des Albumins mit einer plötzlichen Deshydratation des Glycerins in Beziehung steht.

Etwas durch Glycerin verändertes Albumin wurde durch Auflösen in W. und Fällen mit A. gereinigt, dann wieder in W. gelöst u. mit einer zur Fällung unzureichenden Menge A. versetzt. Aus der Lsg. schieden sich nach einigen Monaten Krystalle in geringer Menge ab, welche Vf. für eine Varietät von Albumin hält u. deren Unters. fortgesetzt werden wird, sobald ausreichendes Material vorhanden ist. (RAL. **6**. 138—45. 17/8.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Kretzschmar, *Bereitung billigen Dauerlabs.* Bei der Darst. des Dauerlabs tritt an den Fabrikanten die eigentümliche Aufgabe heran, die Fäulnisbacillen zu hemmen, das koagulierende Labferment dagegen intakt zu erhalten. Bisher war die Selbstdarst. der Labflüssigkeit in den Käsereien wegen des grofsen Verbrauches an Glycerin etc. zu kostspielig. Vf. schlägt Chlf. als Konservierungsmittel vor, da dasselbe sehr subtil wirkt u. durch sehr geringe Mengen A. konserviert wird, während Chlf. reziprok den A. vor der Verwandlung in Essigsäure schützt. Das Verf., das sich auf diese Eigenschaften des Chlfs. gründet, ist folgendes:

Die Magen werden nach möglichst feinem Zerschneiden pro 1 kg mit 11 l W., in welchem 720 g Chlf. u. 15 ccm konz. HCl gel. sind, übergossen u. der M. 1 l A. zugesetzt. Nachdem man unter täglich zweimaligem Umrühren 8—10 Tage lang bei ca. 36° hat stehen lassen, wobei am achten Tage nochmals 100 ccm A. und 750 g NaCl zugesetzt worden sind, wird abfiltriert. Vf. wendet, nachdem die ganze M. durch einen Leinwandsack gegossen ist, sehr grofse, starke Faltenfilter an u. stützt dieselben durch ein kleines eingelegtes Stanniolfilter. Klarheit des Filtrates erreicht man durch Zusatz einer Hand voll staubfein pulverisierten, kreidefreien Speicksteins, starkes Umrühren kurz vor dem Aufgiefsen und Zurückgiefsen der ersten 100 ccm. Die Filtration geht sehr langsam, aber konstant von statten. Enthält der Speckstein Kreide, so tritt leicht faulige Gärung ein. — Die Menge des Chlfs. für die betr. Magensorte bestimmt man durch eine Art Titrieren. Zu 10 l des klaren Filtrates werden 2—3 ccm Chlf. gesetzt und möglichst schnell umgeschüttelt. Das schnelle Mischen ist nötig, weil unverd. Chlf. das mit ihm in Berührung kommende Ferment tötet. Man läfst ½ Stde. stehen, bläst die Luft in der Flasche ab, setzt, wenn die Fl. nicht stark nach Chlf. riecht, weitere 1,5 ccm Chlf. zu u. wiederholt dies bis zum Auftreten eines starken Geruches. Der so dargest. Lab wird in luftdicht schliefsende Flaschen gegeben u. kühl aufbewahrt. Es ist ratsam, eine Flasche von einer Magensorte längere Zeit zu reservieren u. auf Brauchbarkeit hin zu unters. Eine so aus den käuflichen Stangenmagen dargest. Fl. koaguliert pro 1 l : 6000, eine aus dem etwas teueren aufgeblasenen u. getrockneten Magen dargest. 10 000 l Milch je nach der Temperatur in 1 Stde. oder in kürzerer Zeit. Man überzeugt sich vorher von der Stärke des Labs durch Austitrieren von 2 l Milch mit demselben nach FLEISCHMANN's Verf. Abgesehen von dem auch bei allen anderen Rezepten benötigten A.

betragen die Kosten für die Konservierung von 10 l nur wenige Pfennige. (ChZ. **14**. 1204.) HEFELMANN.

P. Miquel, *Das lösliche Ferment des Harnstoffes.* Das von MUSCULUS erhaltene, seitdem aber nicht wieder beobachtete l. Ferment, welches Harnstoff in Ammoniumcarbonat verwandelt, hat Vf. in folgender Weise leicht erhalten: In Peptonbouillon, welche 2—3 g pro Liter Ammoniumcarbonat enthält, u. welche in der Kälte sterilisiert worden ist, sät man die aktiven Fermentbacillen des Harnstoffes, welche Vf. an anderen Orten (Annales de Micrographie I u. II) beschrieben hat. Nach einigen Tagen trübt sich die Fl. u. zeigt sich beladen mit der Diastase, die man erhalten will. Man ist im Stande, in einem Liter Peptonbrühe hinreichend l. Ferment anzuhäufen, um in einer Stunde 60—80 g Harnstoff in Ammoniumcarbonat umzuwandeln. Durch höhere Temperatur wird das Ferment rasch zerstört. (Cr. **111**. 397—99. [8/9.*].) SACHSSE.

Emil Chr. Hansen, *Neue Untersuchungen über den Kreislauf von Saccharomyces apiculatus.* ROMMIER's (**90**. II. 181. 247) Mitteilungen veranlassen den Vf., die Resultate seiner Unterss. über den in Rede stehenden Saccharomyces zu veröffentlichen. Schon früher war Vf. zu dem Resultate gekommen, daſs die reifen süſsen Fleischfrüchte (Stachelbeeren, Kirschen, Pflaumen u. s. w.) während der Sommerzeit die eigentliche Nahrung u. der gewöhnliche Aufenthaltsort dieser Hefe sind. Durch Regen u. auf den Boden gefallene Früchte kommt der Pilz auf die Erde, wo er den Winter zubringt, um seinen Kreislauf im nächsten Sommer wieder zu beginnen. Während des Winters ist die Erde sein regelmäſsiger Wohnort. Der Sacch. apicul. kann sich wohl auch auf den angegebenen Früchten vor ihrer Reife befinden, aber er vermehrt sich nicht, wenn seine Zellen unter diesen Umständen der direkten Einw. der Luft ausgesetzt sind, wodurch sie einschrumpfen u. sehr rasch sterben. Junge kräftige Zellen, welche nicht den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt waren, starben in weniger als 24 Stdn., an der Sonne gingen sie noch früher zu Grunde. Diese Befunde hat Vf. auch bei neueren Unterss. bestätigt gefunden. Auf Fliegen, Bienen und Hummeln wurde die kleine Hefe nicht angetroffen, und fand Vf. auch die von BREFELD ausgesprochene Ansicht, nach welcher der Kot der Tiere, insbesondere der Pflanzenfresser, die Nahrung und den Aufenthaltsort der Hefezellen bilden, für den Apiculatus nicht bestätigt. Das Vorkommen desselben auf Blüten mit Honigbehältern, auf Zweigen, Blättern etc. muſs als ein reiner Zufall betrachtet werden. Vf. hat mit Sacch. apiculatus besäte Gartenerde in CHAMBERLAND'schen Filterthonröhren, die an den Enden gut verschlossen waren, damit nichts eindringen konnte, in den Boden eingegraben u. konstatiert, daſs bei ungehindertem Austausch von Luft u. W., u. wenn die Röhren nicht aufgesprungen sind, sogar die Reinzucht des in ihnen enthaltenen Sacch. apic. begünstigt wird. Nach 3 Jahre langer Beobachtung wurde der Vers. abgebrochen. Während die aus den Röhren in sterilisierte Bierwürze gebrachte Erde eine lebhafte Vegetation der Hefe in der typischen Gestalt ergab, zeigte sich in einer mit 5% Gelatine versetzten Würze kein Leben. Sie war also nur durch den langen Aufenthalt in der Erde abgeschwächt. Auch andere Hefen (Sacch. Pastorian. I, ellipsoid. I, Carlsberger Unterhefe Nr. 1 u. einige Bieroberhefen) halten die Überwinterung im Boden aus, einige andere bilden sogar auf der Erdoberfläche Endosporen; aber es gelang dem Vf. für letztere echte Saccharomyceten noch nicht der Nachweis, ob Früchte ihre regelmäſsige Nahrung, und die Erde während des Winters ihr gewöhnlicher Aufenthaltsort sei. (Ann. Scienc. nat. [7.] **11**. Nr. 3; ZBr. **13**. 413—17.) PROSKAUER.

A. Charrin, *Über die chemische Natur der Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen.* Vf. rekapituliert die bisherigen Unterss. über die Ptomaine, Toxine von POUCHET, VILLIERS, BRIEGER, CHRISTMAS, ROUX und YERSIN, BRIEGER und

FRAENKEL (Toxalbumine), sowie die über die Arbeiten der letzteren von DUCLAUX (AJP. 1890. Juni) geübte Kritik, der zu Folge die Toxalbumine Enzyme sein sollen (vgl. hierzu TIZZONI und CATTANI, **90**. II. 520), ferner die Arbeiten von HANKIN (90. II. 563): über die Bakterien vernichtende Eigenschaft von Eiweifskörpern, um dann auf die bereits im C. referierten Arbeiten über die sämtliche Eigenschaft des Blutes überzugehen. (JPCh. [5.] **22**. 255—61. 18/9.) PROSKAUER.

M. Migula, *Die Artzahl der Bakterien bei der Beurteilung des Trinkwassers.* Vf. hat es sich zur Aufgabe gemacht, nachzuweisen, dafs die Artzahl der in einem Kubikzentimeter W. enthaltenen Bakterien für die Beurteilung des W. wichtiger, als die Kolonieenzahlen sei. Die bakteriologische Wasseruntersuchung mufs die Beziehungen zu erforschen streben, welche zwischen den einzelnen Arten der Bakterien und ihren Ansprüchen an den Nahrungsgehalt einerseits u. der Beschaffenheit des W. in Hinsicht auf Temp. u. chemische Eigenschaften andererseits herrschen. Dies setzt aber nicht nur eine eingehende systematische Kenntnis der Organismen, sondern auch eine spezielle Erforschung ihrer Biologie voraus, u. hier begegnet man dem ersten Hindernis, welches sich der rationellen bakteriologischen Wasseruntersuchung entgegensetzt. Daher fordert Vf. dazu auf, auch den nicht pathogenen Bakterien bezüglich ihrer Systematik mehr Aufmerksamkeit zu schenken u. zu erforschen, welche u. wieviel Nährstoffe sie zu ihrer gedeihlichen Entw. verlangen. Die Bakterien, welche auch in wirklich reinem W. in gröfserer Menge vorkommen, beschränken sich auf sehr wenige Arten, u. wo mehr als 10 Arten in einem Kubikzentimeter angetroffen werden, kann man annehmen, dafs das W. durch organische Substanzen verunreinigt ist. Wo anerkannte Fäulnisbakterien auftreten, wird auch die Zahl der Bakterienarten eine gröfsere sein, und je mehr Arten vorhanden sind, desto gröfser wird im allgemeinen auch die Verunreinigung des W. sein. Vf. führt nun eine Reihe von Wasseruntersuchungen an, bei welchen die Anzahl der Bakterienarten berücksichtigt wurde. Zunächst konstatiert Vf., dafs von den 400 untersuchten, sehr verschiedenartig situierten Brunnen nur verhältnismäfsig wenige den Anforderungen, welche die Hygiene stellt, genügen würden, falls man die Keimzahl allein zu Grunde legt. In einigen Tabellen stellt Vf. die von ihm konstatierte Verbreitung einiger Bakterienarten bei einem bestimmten Gehalt des W. an Keimen zusammen. Das Verhältnis zwischen Artzahl u. Kolonienzahl ist ein sehr unbestimmtes. [Anmerkung des Referenten: MIGULA vergifst bei seinen Auseinandersetzungen ganz, dafs man die Bakterienzählung für die Wasserbeurteilung nur da anwenden wird, wo es sich darum handelt, festzustellen, ob ein Reinigungsprozefs eines W. (z. B. des Oberflächenwassers durch Sandfiltration) gelungen ist oder nicht. Kesselbrunnen werden wir bezüglich ihres Keimgehaltes ebenso zu beurteilen haben, wie Flufswasser oder Seewasser. Bei Röhrenbrunnen wird man auf die Unterss. FRAENKEL's (**89**. I. 730) zurückgreifen müssen, welcher u. a. festgestellt hat, dafs bei reinem Boden ein desinfizierter Brunnen auch stets keimfreies W. liefert.] (CBk. **8**. 353—61. Karlsruhe.) PROSKAUER.

Trenkmann, *Die Färbung der Geifseln von Spirillen und Bacillen.* Für seine Methode verwendet Vf. Kulturen, welche in Bouillon oder Kartoffelinfus gewachsen sind. Auf ein Objektglas werden mittels der Platinöse 2—3 Tropfen W. gebracht u. dann eine Platinöse der Kultur hinzugefügt; hiervon werden kleine Tröpfchen auf einem sorgfältig gereinigten Objektglas ausgebreitet, ein kleines Tröpfchen 10%iger A. zugefügt u. der Tropfen an der Luft eingetrocknet. Diese Präparate kommen in eine Tanninlsg. (2%), welche $^1/_2$ oder $^1/_4$% HCl enthält. Nachdem sie darin 6—12 Stdn. gelegen, werden sie in Jodwasser gelegt. Letzteres wird durch öfteres Schütteln von Jod u. W. hergestellt. Nach einer Stunde kommen sie dann in eine Gentianaviolett-Anilinwasserlsg. (1 Tropfen konz. alkoh. Gentianaviolettlsg. u. 10 ccm dest. W., 5 ccm dieser Lsg. werden auf 25 ccm mit Anilinwasser aufgefüllt). Für verschiedene Bak-

terienarten hat Vf. diese Vorschrift noch modifiziert. (CBk. **8**. 335—39. 19/9. [18/8.] Eilsleben.) PROSKAUER.

Theobald Smith, *Einige Bemerkungen über Säure- u. Alkalibildung bei Bakterien.* Die Säurebildung ist mit der Ggw. von Zucker in den Nährmedien verbunden, jedoch ist es nicht gleichgültig, welche Zuckerart den Bakterien geboten wird. So z. B. wird eine Traubenzucker-Peptonbouillon durch Schweineseuchebacillen sauer, Milch aber nicht, weil diese Bakterien den Milchzucker nicht vergären. Bei der Klassifizierung in Säure- u. Alkalibildner muſs man daher die Zus. des Nährbodens ins Auge fassen (vgl. PETRUSCHKY, **90**. I. 433). Durch vorsichtiges Zusetzen von kleinen Mengen Zucker ist es auch möglich, ein stärkeres Wachstum bei manchen alkalibildenden Bakterien zu erzeugen, indem aus dem Zucker Säure gebildet wird, welche die Alkaleszenz herabsetzt. Dieser Vorgang ist analog demjenigen, durch welchen die Gärung, bei Ggw. zu groſser Mengen Säure gehemmt, bei Zusatz von Alkalien wieder in den Gang gebracht wird. Dies läſst sich mit Bacillus-coli-kulturen in den vom Vf. beschriebenen Gärkölbchen (**90**. II. 249) demonstrieren. Die Beobachtung, daſs Kulturen zuerst sauer, später alkalisch reagieren, kann vielleicht durch die Ggw. von Spuren Traubenzucker im Fleischinfuse ihre Erklärung finden. (CBk. **8**. 389—91. 19/9. [21/7.] Washington.) PROSKAUER.

H. Weigmann, *Über die Lochbildung und Blähung der Käse.* Die Lochbildung oder Blähung der Käse rührt von solchen Bakterien her, welche Milchzucker unter starker Gasentwickelung zersetzen. Von solchen Mikroorganismen hat Vf. zwei Bakterienarten u. eine Hefe kennen gelernt. In einer früheren Mitteilung über die Säuerung des Rahmes mittels Bakterienreinkulturen (**90**. II. 356) hatte Vf. ein Bakterium erwähnt, welches in der Milch einen eigentümlichen fruchtätherartigen Geruch hervorruft und der damit hergestellten Butter ein stark molkenbutterartiges Aroma erteilt. Als Stoffwechselprodd. dieses Bakteriums in sterilisierter Milch, sowie in einer Milchzuckerlsg. wurden bei neueren Verss. als Hauptprodd. Buttersäure, A. u. Butylalkohol, daneben eine geringe Menge eines höheren A. erkannt; das Bakterium bildet eine sehr groſse Menge Gas, u. zwar bei gewöhnlicher Temperatur ein Vol., welches etwa zweimal so groſs ist, als dasjenige der Milch selbst. Das Gas besteht hauptsächlich aus CO_2 u. nur zu 2% aus einem anderen Gase, wahrscheinlich Wasserstoff. Mit dieser Bakterienart wurde Vollmilch infiziert und zu Eidamer Käse verarbeitet. Das Prod. zeigte starke Lochung, lederartige Konsistenz und ein eigentümliches Aroma. Ebenso verhielt sich ein Backsteinkäse, aus der infizierten Milch angefertigt. — Das bei der Säuerung von Rahm gewonnene zweite Bakterium erzeugt keinen A., dagegen Buttersäure; das dabei entwickelte Gas hat einen fauligen (wahrscheinlich H_2S-) Geruch. Der Käse, in derselben Weise wie oben bereitet, war stark durchlocht u. gebläht, weich u. geschmeidig. Nach einigen Tagen flossen die Käse auseinander u. rochen stark faulig. — Aus fehlerhafter Butter gelang es, eine Hefenart zu isolieren, welche ebenfalls Milchzucker unter Bildung von A. und CO_2 vergärt. Zweifellos würde auch diese Hefe Ursache von starken Blähungen im Käse werden.

Die Lochbildung ist ein innerhalb der ersten 24 Stunden vor sich gehender Prozeſs, beruhend auf Vergärung des Milchzuckers. Zu den Gärungserregern dieser Art gehören auch die von FREUDENREICH (**90**. II. 565) u. von ADAMETZ (**89**. I. 800) beschriebenen, gasbildenden Bakterien. Bezüglich der FREUDENREICH'schen Mitteilung dürften aber die obigen Versuche den Nachweis liefern, daſs auch gesunde Milch Bakterien enthalten kann, welche Ursache von Käseblähung sind. (MZ. **19**. 741—44. Kiel.) PROSKAUER.

E. A. v. Schweinitz, *Vorläufige Studien über die Ptomaine der Kulturflüssigkeiten von Schweineseuchebacillen.* Peptonbouillon wurde mit den Bacillen der amerikanischen Schweineseuche (RACCUGLIA, **90**. II. 564) geimpft u. bei 37° stehen gelassen.

Die Kulturflüssigkeit, welche eine Reinkultur dieser Bakterien enthielt, wurde mit HCl angesäuert, mit 98% igem A. auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 98% igem A. ausgezogen, filtriert u. mit $HgCl_2$-Lsg. gefällt. Der Nd. wurde in W. verteilt, mit H_2S zers. u. filtriert; in wss. Lsg. befand sich Cadaverin u. ein nicht näher festgestelltes, primäres Amin. Das Filtrat vom $HgCl_2$-Nd. enthielt noch ein Alkaloid, dessen Platinchloridverb. die Zus. $C_{14}H_{34}N_2PtCl_6$ besafs. Es gelang nicht, die freie Base in reinem Zustande zu erhalten; das Chlorhydrat derselben bildet einen in absolutem A. l. Sirup. Bei Behandlung der ursprünglichen Kulturflüssigkeit mit einem Überschusse von A. erhält man einen flockigen Nd., welcher in kaltem W. sich wieder l. Wiederholt man die Auflösung in W. u. Fällung mit A. mehrere Male, so resultiert schliefslich eine Albumose, welche über konz. H_2SO_4 im Vakuum in durchsichtigen Tafeln krystallisiert, aber ebensowenig, wie die vorhergenannte Base, giftige Eigenschaften besafs. Wenn man die Kulturflüssigkeit in der von Brieger u. Fränkel (**90**. I. 807) angeführten Weise behandelt, erhält man zwar bei Schweineseuche auch eine Albumose von ähnlichen Eigenschaften, wie die Toxalbumosen, aber nicht giftig wirkend bei subkutaner Injektion von Meerschweinchen. Weitere Mitteilungen werden noch in Aussicht gestellt. (Med. News. 1890. 6. Sept. [Aug.?] Chem. Sect. Amer. Assoc. f. Advanc. Sc. Sep. v. Vf.) Proskauer.

S. Lewith, *Über die Ursache der Widerstandsfähigkeit der Sporen gegen hohe Temperaturen.* Auf Anregung von Hofmeister prüfte Vf. die Frage, ob die abnorme Widerstandsfähigkeit der Bakteriensporen gegen hohe Hitzegrade etwa auf einen verminderten Wassergehalt zurückzuführen sei, welcher die Koagulierbarkeit der Albuminate des Plasmas herabsetzt. Hellmich hatte nachgewiesen, dafs die Bakterien in der That durch Hitze koagulierbare Eiweifskörper enthalten. Die betr. Bakterien waren in einer absolut eiweifsfreien Lsg. von Asparagin, resp. Ammoniumtartrat u. Rohrzucker gezüchtet; diese wurde mit gesättigter Ammonsulfatlsg. gefällt u. der Nd. mit 5—6% iger Ammonsulfatlsg. extrahiert. Vf. untersuchte die Abhängigkeit der Gerinnungstemperatur der Eiweifskörper vom Wassergehalte an einem salz- und globulinfreien Eieralbumin, welches in W. ll. war und in dieser Lsg. bei 56—57° gerann. Das Albumin, fein gepulvert u. im Vakuum bis auf 6%, andere Proben nur bis auf 18 u. 25% W. eingetrocknet, wurde in ganz kleinen Mengen in Glasröhren eingeschlossen u. im Paraffinbade erhitzt. Es ergab sich Folgendes:

Eieralbumin	Koagulationstemperatur
in wss. Lsg.	56°
mit 25% W.	74—80°
mit 18% W.	80—90°
mit 6% W.	145°
wasserfrei (Haas)	160—170°

Die Koagulation der l. Eiweifsstoffe ist somit nicht allein eine Funktion der Temperatur und der Dauer ihrer Einw., sondern auch des Wassergehaltes. Wahrscheinlich steht hiermit im Zusammenhange, dafs die Desinfektion, d. h. Tötung von Bakteriensporen viel leichter gelingt durch feuchte, als durch trockene Hitze. (APth. **26**. 641; CPh. **4**. 382. 27/9.) Proskauer.

Agrikulturchemie.

A. Grenouillet, *Das Betol als Antiseptikum für den Darminhalt und seine Elimination.* Von Legroux wird bei Darmkrankheiten der Kinder seit einiger Zeit Betol verwandt. Dasselbe bildet eine Verb. von Naphtol mit Salicylsäure nach der Formel $C_6H_4(OH).COOC_{10}H_7$, welche sich im Organismus in seine Komponenten

zers. Das Naphtol findet man im Urin vor, u. die Salicylsäure wird zum Teil als Salicylursäure, zum Teil als solche abgeschieden. Um Naphtol im Urin nachzuweisen, werden 500 ccm davon mit 100 ccm Chlf. geschüttelt; der Chloroformrückstand, mit Kali versetzt, giebt bei Ggw. von Naphtol eine blaue Färbung. Oder man versetzt 500 ccm Urin mit 2% iger Schwefelsäure, destilliert u. agitiert das Destillat mit Chlf. Als Reagenzien auf Naphtol eignet sich auch eine Lsg. von 5 g Merkurinitrat in 15 g HNO_3 oder von 10 g Kaliumnitrat in 5 g H_2SO_4, beide geben rote Färbungen mit Naphtol, aber nicht mit dem Betol. — Um Salicylsäure, bez. Salicylursäure im Urin aufzufinden, werden 500 ccm davon im Wasserbade auf 150 ccm eingeengt, filtriert u. das Filtrat mit 150 ccm Ä. geschüttelt; der äth. Rückstand, in wenig W. aufgenommen, wird mit Fe_2Cl_6-Lsg. geprüft. Wenn man durch vorsichtiges Erhitzen die Salicylsäure fortsublimiert, hinterbleibt die die Fe_2Cl_6-Rk. ebenfalls liefernde Salicylursäure (?; Ref.). (JPCh. [5.] **22**. 200—3. 1/9.) PROSKAUER.

J. König, *Was ist Knochenmehl?* In dem Verbande Deutscher Versuchsstationen 1889 in Speier hat man sich teilweise zu folgender Erklärung geeinigt: „Als Knochenmehl ist nur dasjenige Mehl zu bezeichnen, welches aus fabrikmäfsig gereinigten Knochen oder Teilen derselben ohne jeden anderweitigen Zusatz u. nur unter Entnahme von Fett u. Leim hergestellt ist. Unter fabrikmäfsiger Reinigung ist zu verstehen das sorgfältige Aussortieren der Knochen von Hufen, Klauen, Hörnern und anderen Hornteilen, sowie anderen Beimengungen nicht tierischen Ursprungs.“ Um den Fabrikations- u. Handelsverhältnissen gerecht zu werden, hält der Vf. noch folgende Ergänzungen dieser Definition für wünschenswert: 1. Knochenmehle, welche 4—5,3% N, 19—22% P_2O_5 enthalten, u. in welchen sich nach Abzug des durch Chlf. abtrennbaren ein Verhältnis von $N : P_2O_5$ wie 1 : 4 bis 5,5 herausstellt, werden als Normalknochenmehle oder als Knochenmehl Nr. 0 bezeichnet. 2. Knochenmehle, welche 3—4% N, 21—25% P_2O_5 enthalten, und in welchen sich nach Abzug des durch Chlf. abtrennbaren ein Verhältnis $N : P_2O_5$ wie 1 : 5,5 bis 8,5 herausstellt, heifsen einfach Knochenmehl. 3. Knochenmehle, welche 1—3% N und 24—30% P_2O_5 enthalten, u. in welchen sich nach Abzug des durch Chlf. abtrennbaren ein Verhältnis von $N : P_2O_5$ wie 1 : 8,5 bis 30 herausstellt, führen die Bezeichnung entleimtes Knochenmehl. 4. Nur solche Knochenmehle dürfen als rohe Knochenmehle bezeichnet werden, welche auch wirklich durch Zerkleinern von rohen Knochen gewonnen sind. 5. Düngemehle, welche nach Abzug des durch Chlf. Abtrennbaren weniger als 1% N in Form von Knochenleimstickstoff enthalten, u. in welchen sich ein höheres Verhältnis von $N : P_2O_5$ wie 1 : 30 herausstellt, dürfen nicht mehr die Bezeichnung Knochenmehl, sondern höchstens die von gemischten Düngemehlen führen. (LVSt. **38**. 81—88.) SACHSSE.

Julius Stoklasa, *Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten.* Vf. beschreibt zunächst die Darst. des krystallisierten Monocalciumphosphats aus reinem Dicalciumphosphat u. Phosphorsäure. Um sich von der Abwesenheit freier Phosphorsäure in dem Präparate zu überzeugen, bezw. um diese quantitativ bestimmen zu können, kann man Dimethylanilinorange als Indikator benutzen, welches durch sauren phosphorsauren Kalk nicht geändert wird, dessen gelbe Lsg. aber schon durch eine sehr geringe Menge freier Phosphorsäure zwiebelrot gefärbt wird. Oder man laugt die Substanz mittels absoluten A. aus (welcher vorher mit gebranntem Kalke destilliert wurde). Der absolute A. zers. das Monocalciumphosphat nicht, trotz der entgegenstehenden Angaben mancher Autoren, die dann entweder mit wss. A. oder mit feuchtem Monocalciumphosphat gearbeitet oder mit warmem A. digeriert haben.

Von verschiedenen Seiten ist behauptet worden, dafs das Monocalciumphosphat sehr hygroskopisch sei. Des Vf. Unterss. stimmen mit dieser Anschauung nicht über-

ein, denn er fand, daſs chemisch reines Monocalciumphosphat nicht hygroskopisch ist. Wenn manche Superphosphate sehr hygroskopisch sind, andere nicht, so hängt dieses Verhalten von der freien Phosphorsäure ab. Die Superphosphate, welche mit Schwefelsäure von 50° B erzeugt werden, enthalten die 4—5fache Menge von freier Phosphorsäure als Superphosphate, welche mit Schwefelsäure von 60° B bereitet wurden. Auffallend ist das Verhalten von Disuperphosphaten (mit 30—40% l. P_2O_5), die mittels Phosphorsäure von 50—55° B bereitet werden. Diese Superphosphate enthalten nur eine geringe Menge freier P_2O_5 u. bleiben bei jeder Witterung immer trocken. Das Monocalciumphosphat, welches freie P_2O_5 enthält, ist sehr hygroskopisch u. absorbiert unter gleichen Umständen fast viermal so viel W. als das vollkommen reine Präparat. Bemerkenswert ist, daſs das aus der Luft angezogene W. das Monocalciumphosphat nicht zers. Nach dem Trocknen eines feucht gewordenen P_2O_5-haltigen Präparates enthielt dasselbe nicht mehr freie P_2O_5 als ursprünglich. Eine Zers. des Monocalciumphosphates in freie P_2O_5 und Dicalciumphosphat tritt aber ein, wenn man dasselbe mit Wasserdämpfen auf 80—85° erwärmt.

Über die Löslichkeit des Monocalciumphosphats in W. und über den Konzentrationsgrad, bei welchem Zers. eintritt, bestehen ebenfalls verschiedene Angaben. Vf. fand, daſs bei allen Konz. zwischen 1 Monocalciumphosphat und 1 W. bis zu dem Verhältnisse 1 Monophosphat : 200 W. Zers. eintritt, daſs aber von da an die Zers. wenigstens so gering wird, daſs man dieselbe nicht mehr konstatieren kann.

Die Löslichkeit des Monocalciumphosphats hängt von der Menge der anwesenden freien Phosphorsäure ab. Für die Löslichkeit der freie P_2O_5 enthaltenden Monocalciumphosphate kann man folgende Regel aufstellen: das Monophosphat l. sich in jeweiliger Menge des W. ohne Zers. erst dann, wenn es so viel freie P_2O_5 enthält, als sich bei der Zers. des reinen Monocalciumphosphates bildet. Je mehr das Superphosphat also freie P_2O_5 enthält, desto weniger wird es bei Einw. des Regens zers. (LVSt. **38**. 197—225.) SACHSSE.

F. H. King, *Bewegung des Wassers im Boden.* Vf. suchte zunächst zu ermitteln, wie tief sich unter den Feldern der mit der Universität von Wisconsin verbundenen Versuchsfarm der permanente Grundwasserspiegel hinzieht, u. ob dieses W., namentlich in trockener Jahreszeit, von den angebauten Pflanzen emporgehoben wird oder nicht. Die Schwankungen des Grundwasserspiegels waren erstaunlich deutlich, aber ebenso verwickelt ist ihre Erklärung. Feststellen lieſs sich, daſs vom Mai bis Oktober tägliche Schwankungen stattfanden, die sich auch zum Teil über mehrere Tage erstreckten u. von sehr ungleicher Gröſse waren. Mais vermag den Grundwasserspiegel heraufzuziehen, wenn letzterer wenigstens in einer Tiefe von 2,3 m liegt, wobei als Untergrund grober Sand zu denken ist. Da allgemein beobachtet worden ist, daſs in trockenen Zeiten der Pflanzenwuchs auch dann an Wassermangel leidet, wenn der Grundwasserspiegel in einer Entfernung von 1,5 m unter der Oberfläche liegt, so ist bewiesen, daſs die Haarröhrchenanziehung nicht stark genug ist, um die Kulturgewächse mit W. zu versorgen. Daher ist es wichtig zu wissen, in welchem Grade die oberen Bodenschichten bis zur Tiefe von 1,5—2,0 m W. aufzuspeichern vermögen. Die Wägungen und Berechnungen ergaben, daſs die oberen 1,5 m dicken Bodenschichten (lehmiger Mergel, rötlicher Thon, sandiger Thon, Feinsand) fähig waren, eine Menge W. zu halten, die einer Regenhöhe von 54 cm entsprochen haben würde. Die Kapillarkraft ist unfähig, dem Boden so schnell W. zuzuführen, als es ihm durch die Pflanzen entzogen wird, wie Vf. durch verschiedene Beobachtungen zu beweisen sucht. (Das Aufsteigen des W. in dem Boden richtet sich bekanntlich sehr nach dessen Beschaffenheit und ist bekanntlich bei Quarzsand rasch, bei Thon langsamer, aber um so nachhaltiger. Der Ref.) Weitere Beobachtungen des Vf. beziehen sich auf den Einfluſs der Bearbeitung des Bodens auf dessen Wassergehalt. (Bied. **19**. 505—11. August.) SACHSSE.

E. Ebermayer, *Die Bedeutung des Humus als Bodenbestandteil und der Einfluſs des Waldes, verschiedener Bodenarten und Bodendecken auf die Zusammensetzung der Bodenluft.* In reinem humusfreien Mineralboden ist die Luft stets CO_2-reicher als in der freien Atmosphäre. Am CO_2-ärmsten sind die Quarzsandboden, mindestens noch einmal so reich daran sind die Kalksand- u. Lehmböden. Der Einfluſs der verschiedenen Umstände macht sich in den oberen, stark durchlüfteten Schichten weit weniger bemerklich als in den tieferen Regionen. Entwässerter Moorboden ist weit CO_2-reicher als die reinen Mineralboden. Die Jahreszeiten haben auf den CO_2-Gehalt der Bodenluft einen groſsen Einfluſs. Der Sommer ist am CO_2-reichsten, dann folgt in absteigender Linie Herbst, Frühjahr und Winter.

Im bewaldeten Boden fand Vf. die Luft durchgehends viel ärmer an CO_2 als die Luft im benachbarten, gedüngten und humosen Ackerfelde. Der CO_2-Gehalt der Bodenluft steht in einer bestimmten Beziehung zur chemischen Thätigkeit des Bodens. Die obere lockere Humusschicht im Walde enthält wieder Erwarten viel weniger CO_2 als die tieferen Bodenschichten. Es kann dies nur daran liegen, daſs die in der oberen Schicht entstandene CO_2 von dem Regen aufgelöst und fortgeführt wird oder durch Diffusion in die Atmosphäre entweicht.

Den Boden unter einem Akaziengebüsch fand Vf. CO_2-ärmer als auf einer benachbarten, vegetationslosen Fläche gleicher Beschaffenheit. Unter gleichen Umständen ist der CO_2-Gehalt der Bodenluft in Buchenbeständen während der Vegetationszeit mindestens um die Hälfte geringer als in einem gleichalterigen Fichtenwalde. Jedenfalls erhalten die Buchen durch ihre seichten, nach allen Seiten stark verzweigten Wurzeln den Boden bedeutend lockerer als die Fichten, wodurch der Zutritt von W., Luft und Wärme begünstigt, die Zers. der organischen Stoffe gesteigert wird. Alle Versuchsreihen führen zu dem Resultat, daſs der CO_2-Gehalt der Grundluft, mithin auch die Thätigkeit des Bodens in normal geschlossenen Wäldern immer geringer ist als auf Ackerfeldern oder auf nackten, unbearbeiteten Böden im Freien.

Die Bodenluft wird in dem Maſse O-ärmer, als sie CO_2-reicher wird. Humus- und kalkreicher Boden ist im unbedeckten Zustande thätiger, CO_2-reicher u. O-ärmer als alle anderen nackten Böden, er übertrifft selbst entwässerten Moorboden ziemlich bedeutend. Die Bodendecken üben einen sehr groſsen Einfluſs auf die Lebhaftigkeit der Zersetzungsvorgänge im Boden, auf den Lockerheitsgrad desselben und auch auf die Zus. der Grundluft aus, da sie den Zutritt von Wärme, Luft und W. stark beeinflussen. Vf. stellt geradezu eine Skala der Bodenfruchtbarkeit auf, welche sich auf den CO_2-Gehalt der Bodenluft gründet, und hält den gröſseren oder geringeren Betrag derselben für einen ziemlich zuverlässigen Gradmesser für die Beurteilung der Bodenthätigkeit und Bodenfruchtbarkeit. Die Bestimmung der CO_2 in der Bodenluft wird unter gewissen Bedingungen ein sehr einfaches u. geeignetes Mittel zur naturwissenschaftlichen Bonitierung der Kulturböden liefern, wenn dabei die übrigen Bodenverhältnisse nicht auſser Acht gelassen werden. (Forschungen auf d. Geb. d. Agrikulturphys. **13**. 15—49; Bied. **19**. 511—17. August.) SACHSSE.

Adolf Mayer, *Tabakdüngungsversuche mit Beurteilung der Qualität des Erzeugnisses.* Nach den bisherigen Erfahrungen ist nicht dazu zu raten, auch auf humusreicheren oder mit künstl. Humus bereicherten Boden zu Tabak ausschlieſslich mit Kunstdünger zu düngen. Eine tüchtige, aber natürlich nach den Preisen des Produktes sich einigermaſsen regelnde Stallmistdüngung wird vorläufig die Grundlage einer jeden Tabakskultur, wenigstens für europäische Verhältnisse bleiben müssen. Zur Düngerersparnis, namentlich in Zeiten von niedrigen Preisen, wird von Gründüngung mit Roggen, namentlich auf denjenigen Plantagen mit gutem Erfolge Gebrauch gemacht werden können, welche dauernd zur Tabakskultur eingerichtet sind. Von Kunstdüngern wird zur Ergänzung einer ungenügenden natürlichen Düngung

hauptsächlich Chilisalpeter, auch (zumal in Indien) bengalischer Salpeter u. je nach dem, was von den übrigen Nährstoffen fehlt, Superphosphat u. schwefelsaure Kalimagnesia in nicht zu kleiner Menge u. kurz vor dem Auspflanzen des Tabaks empfohlen werden dürfen, alle diese Stoffe in tüchtigen, dem grofsen Düngerbedürfnis des Tabaks entsprechenden Quantitäten. Mit Rücksicht auf die Verbrennlichkeit wird namentlich im ersten Jahre der Kultur auf demselben Grundstücke der Zeitpunkt der Stallmistdüngung einige Monate vor die Zeit des Auspflanzens zu setzen sein, während Abtrittsdüngung zu Tabak bekanntlich ganz zu vermeiden ist. Von Kunstdüngern sind mit Hinblick auf die Verbrennlichkeit, namentlich diejenigen zu verwenden, die keine Chloride oder Sulfate einschliefsen, und die einen Überschufs besitzen an unverbrennlichen, basischen Bestandteilen: also wieder Salpeter für den Stickstoff (u. nicht schwefelsaures Ammoniak, aufgeschlossener Peruguano, auch nicht Jauche oder Gaswasser) Doppelsuperphosphat, Dicalciumphosphat u. Thomasphosphat (besser als gewöhnliches Superphosphat für die Phosphorsäure und Holzasche oder Pottasche für das Kali). Die Färbung ist einigermafsen durch die Schwere u. die Art der Düngung zu regulieren, so zwar, dafs starke Stickstoffdüngung dunkle Farbe bewirkt, während insbesondere Chilisalpeter das Blatt leicht stellenweise grün erhält, so dafs ein fleckiges Prod. resultiert. (LVSt. **38**. 93—126.) SACHSE.

Adolf Mayer, *Die Verbrennlichkeit des Tabaks*. Den Düngungsversuchen (s. o.) hat Verf. zahlreiche Imprägnierungsversuche folgen lassen, die in der Absicht angestellt sind, die Gesetzmäfsigkeiten der Verbrennlichkeit noch weiter aufzuklären. Vf. hat 36 verschiedene Stoffe, teils organischer, teils anorganischer Natur zunächst in $^1/_2$%igen Lsgg. zur Imprägnierung von gewöhnlichem Filtrierpapier benutzt u. dann die Imprägnierung noch wiederholt, um so den Einfluss der Konzentration auf die Erscheinung zu studieren. Als Sätze, zu denen Vf. in bezug auf die Ursächlichkeit einer gröfseren oder geringeren Verbrennlichkeit gelangt ist, erscheinen ihm folgende bemerkenswert: 1. Die Fähigkeit eines Papiers, mit Flamme zu brennen und dem Löschen der Flamme Widerstand zu leisten, steht im allgemeinen im umgekehrten Verhältnisse zu dessen Fähigkeit, fortzuglimmen. Schwer zu löschen waren hauptsächlich die Papiere, die mit Tannin, löslichem Eiweifs, Harz, Oxalsäure, Zucker, Glycerin, Stärkekleister, Dextrin, Olivenöl, salpetersaurem Kalk u. phosphorsaurem Kalk durchtränkt waren. Leicht zu löschen waren diejenigen, welche mit Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaurem Kali und Natron, den Sulfaten dieser beiden Alkalien, salpetersaurem Kali, essigsaurem Natron, citronensaurem Kali u. neutralem phosphorsauren Natron imprägniert waren. 2. Organische Stoffe der verschiedensten Art befördern das Verbrennen mit Flamme u. vermindern die Geneigtheit zum Fortglimmen, und umgekehrt: 3. Das Imprägnieren mit anorganischen Salzen begünstigt im allgemeinen das Glimmen des Papieres, während die Flamme leicht löscht. Doch besteht hier die Ausnahme, dafs Phosphate, zumal die sauren u. dann namentlich die Kalksalze in dieser Beziehung wenig leisten. Hiermit im Zusammenhange steht die Verbesserung von schwer verbrennlichen Tabakssorten durch Fermentieren, wodurch organische Stoffe zerstört werden, während die mineralischen bleiben, oder durch blofses Auslaugen, sofern das Ausgelaugte zum gröfsten Teile aus organischen Stoffen besteht. Endlich gehört hierhin die Thatsache, dafs Tabak im allgemeinen vielmehr wie Papier u. andere trockene Pflanzenblätter Neigung zum Glimmen besitzt, denn keine Pflanze besitzt einen so grofsen Reichtum an Aschenbestandteilen.

4. Die Salze, welche die stärkste Wirkung hinsichtlich der Verbrennlichkeit (Verglimmbarkeit) ausüben, sind: Alkalinitrate, Alkalisulfate und Carbonate und organische Alkalisalze, aber auch noch Chlorkalium. Natronsalze sind hierzu durchgehend etwas weniger gut geeignet als Kalisalze, Kalk- u. Magnesiasalze noch viel weniger gut als Natronsalze. 5. Eine dunkle (Kohle enthaltende) Asche erhielt Vf. bei Papier, welches mit Natronsalpeter, mit schwefelsaurem, phosphorsaurem, essig-

saurem, borsaurem Natron imprägniert war. Auch phosphorsaures Kali und saurer phosphorsaurer Kalk lieferten eine schwarze Asche. Endlich gehört Chlorcalcium zu dieser Kategorie. Entschieden weiſse Asche wurde dagegen erzeugt durch Tränkung mit folgenden Salzen: kohlensaurem, essigsaurem, salpetersaurem und schwefelsaurem Kalk, auch mit schwefelsaurer Magnesia. Endlich ist kohlensaures Natron noch etwa hierhin zu rechnen. Zur letzteren Gruppe gehören mehr die schwer schmelzbaren, zur esteren mehr die leichter schmelzbaren Salze. Die Menge des Körpers, mit welchem man imprägniert, ist nicht immer gleichgiltig für den Effekt der Verbrennung. Manchmal wurde durch Vermehrung der Konzentration das Glimmen befördert, manchmal hatte das Umgekehrte statt. 6. Der Verbrennungsprozeſs mit Flamme schreitet bei einem Papiere, das zu beiden Arten der Verbrennung geeignet ist, ungleich rascher fort als das Verglimmen. Dieser beinahe selbstverständliche Satz erscheint dem Verfasser nicht unwichtig für eine Theorie des Glimmens.

Die Verbrennung mit Flamme läſst sich in zwei Akte zerlegen, einen Akt der trockenen Destillation u. einen Akt der wirklichen Verbrennung. Das Verglimmen vollzieht sich mehr in einem Akte, weil hierbei der Sauerstoff bei dem Fehlen groſser, jenen zurückdrängender Gasentwickelung unmittelbar Zutritt zum verbrennenden Körper hat. Der günstigste Fall ist hierbei offenbar die Anwesenheit des für die Verbrennung nötigen Sauerstoffes im Materiale selbst, wie z. B. beim Salpeter und auch anderen O-reichen Salzen. Dagegen ist aus diesem Gesichtspunkte nicht deutlich, warum auch Alkaliacetate u. Citrate zu dieser Kategorie gehören, u. warum dies gar bei Chlorkalium der Fall ist. Durch die letztere Thatsache werden die älteren Anschauungen modifiziert, nach denen man immer und immer wieder das Chlor als Hauptursache der schlechten Verglimmbarkeit bezeichnete. Man kommt wohl der Wahrheit näher, wenn man sagt, je mehr Aschenbestandteile u. in diesen je mehr Kali u. von diesem je weniger an fixe Säuren gebunden, desto gröſser die Verbrennlichkeit; je mehr Phosphate u. Kalk in denselben, desto schlechter dieselbe, u. die Anwesenheit von Chlor u. Schwefelsäure, an das letztere Metall gebunden, ist gleichfalls von ungünstigem Einflusse.

Verhältnismäſsig leicht ist es, schwer verbrennlichen Tabak leicht verbrennlich zu machen. Man braucht nur den Tabak in $^1/_2$%ige Lsgg. von essigsaurem oder salpetersaurem Kali einzuhängen, etwa damit 24 Stunden in Berührung zu lassen u. dann wieder zu trocknen. Dabei werden l., organische Stoffe, unter den Aschenbestandteilen auch namentlich die l. Chloride, ausgelaugt, während von dem das Verglimmen befördernden Salze etwas in den Tabak übergeht. (LVSt. **38**. 127—39.)

Sachsse.

Hellriegel u. **Alex. Herzfeld**, *Vegetationsbedingungen der Rübe.* Es sollte die Frage untersucht werden, ob durch Änderung der Vegetationsbedingungen der Rübe im ersten Jahre ihres Wachstums eine Anhäufung von Raffinose in derselben erzielt werden kann. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl Rüben, teils unter Zugabe normaler Wassermengen gezogen, teils abwechselnd trocken und feucht gehalten, teils endlich mit sehr starker N-Düngung gezüchtet. Leider erwies sich die Bestimmung der Raffinose als undurchführbar und Vff. haben sich daher damit begnügt, festzustellen, ob durch die veränderten Vegetationsbedingungen die Menge der in dem Safte l. Pectinverbb. beeinfluſst worden sei. Bei der Bestimmung derselben konnten nur diejenigen berücksichtigt werden, welche in A. unl. sind. Der durch eine sehr feine Reibe erhaltene Rübenbrei wurde mit A. erschöpft, der Rückstand im Vakuum getrocknet u. mit W. ausgezogen. Folgende Tabelle giebt die Resultate der Untersuchungen. I. bedeutet normale Wassermenge. II. gröſste N-Düngung. III. Weniger W. IV. Weniger W. V. Weniger W. VI. Viel W.

	Gewicht der Rübe.	Trocken-substanz.	Zucker durch Ex-traktion.	In Lsg. gegangene Substanz auf Mark berechnet. a) Konzentration 10 : 50		b) Konzentration 10 : 500	
				Im Ganzen.	Davon Asche.	Im Ganzen.	Davon Asche.
I.	338,5 g	25,04 g	17,0	2,198	0,318	2,064	0,734
II.	552,5 „	22,78 „	14,0	3,353	0,203	3,266	0,574
III.	326,0 „	25,62 „	16,4	1,751	0,347	2,283	1,062
IV.	292,2 „	25,60 „	16,4	1,734	0,239	2,012	0,728
V.	456,5 „	25,05 „	17,7	1,195	0,292	1,436	0,661
VI.	361,2 „	23,70 „	14,8	2,165	0,538	1,986	1,030

Die Extraktion mit W. geschah in der Weise, dafs einmal 10 g der getrockneten Substanz zu 50, und ein zweites Mal 10 g der Substanz zu 500 mit W. bei 60° digeriert wurden. Daher die beiden Konzentrationen a) u. b). Die Menge der in A. unl., in W. l. organischen Substanzen war am geringsten bei den trocken gehaltenen Rüben, gröfser bei der mit normaler und sehr grofser Wassermenge erzielten u. am gröfsten bei der mit starker N-Düngung versehenen Probe. Die Ansicht der Zuckerfabrikanten, wonach überstark mit N gedüngte Rüben bei der Verarbeitung Schwierigkeiten bereiten, ist demnach nicht unbegründet, denn gerade die Pektinkörper müssen als Ursache der schlechten Filtrierbarkeit des Saturationsschlammes und des Schwerkochens betrachtet werden. Rechnet man 5% Mark, so hat man demnach im Safte der untersuchten Rüben 0,05—0,17% Pectinsubstanz, welche, wenn man ihre Drehung 3—4 mal so grofs wie die des Zuckers annimmt, immerhin schon zu Täuschungen über den wirklichen Zuckergehalt der Rüben bei Anwendung der W.-Polarisationsmethode Veranlassung geben kann, sofern sie durch Bleiessig nicht fällbar ist. (ZRüb. 1890. 771—73. Sept.) SACHSSE.

Augusto Pizzi, *Chemische Zusammensetzung der Blätter von Maclura aurantiaca.* Die Blätter dieser Pflanze werden von Seidenwurmzüchtern als Ersatz für Maulbeerblätter empfohlen. Verf. fand für dieselben in bezug auf Aschenbestandteile und nähere Bestandteile folgende Zahlen:

Wasser	65,710	K_2O	9,244
Fett	0,643	Na_2O	6,156
Proteïnsubstanz	4,775	MgO	6,727
N-haltige Nichteiweifsstoffe	3,230	CaO	25,732
Cellulose	9,522	Fe_2O_3	3,814
Kohlehydrate	12,679	SiO_2	26,247
Aschenbestandteile	3,421	P_2O_5	17,543
		SO_3	2,405
		Cl	1,327
		Verlust etc.	1,805

Der Gesamtstickstoffgehalt der Blätter betrug 1,2841%. Verf. vergleicht damit die Zus. der Maulbeerblätter, wie sie von verschiedenen Autoren angegeben wird u. findet zwischen beiden eine vollständige Übereinstimmung. Von den 13,88% Proteïnsubstanz (bezogen auf die wasserfreie Substanz) sind 7,03% durch Magensaft unverdaulich, 6,85% verdaulich. (Staz. **18**. 589—96. [16/5.].) SACHSSE.

J. König, *Untersuchung des Sauer- und Prefsfutters, die Bestimmung des Gesamtstickstoffes in demselben und in ähnlichen Materialien.* Um den flüchtigen Stick-

stoff festzuhalten, der beim Eintrocknen von Sauerfutter entweicht, schlägt O. KELLNER vor, mit Salzsäure zu besprengen. Dagegen hat WILL gefunden, dafs das Besprengen mit Salzsäure keinen oder nur unwesentlichen Erfolg hat. Danach bliebe nur übrig, das betreffende Material im ammoniakfreien Luftstrome einzutrocknen u. die verflüchtigten N-Verbb. mit zu bestimmen, ein Verfahren, was ziemlich umständlich wäre. Vf. bringt deshalb für genaue N-Bestimmung in dieser Art Futtermittel folgendes Verfahren in Anwendung: Von dem thunlichst fein zerkleinerten u. gemischten Futtermittel werden je nachdem 100 oder 200 g portionenweise in 100—150 ccm der für die KJELDAHL'sche Methode bestimmten, in einer Porzellanschale von 5—700 ccm Inhalt befindlichen Schwefelsäure gebracht, indem man leicht mit dem Pistill anrührt. Schale u. Pistill sind vorher gewogen. Durch Eintragen der feuchten Futtermasse findet eine starke Wärmeentwickelung statt, u. zergehen selbst dicke Maisstempel beim leisen Drücken innerhalb kurzer Zeit. Anderenfalls unterstützt man die Lsg. durch Erhitzen auf einem heifsen Sandbade u. Umrühren mit dem Pistill. Durch Anwendung von mehr oder weniger Schwefelsäure hat man es in der Hand, einen dünneren oder dickeren Brei zu erhalten, doch genügen durchweg auf 100 bis 200 g Futtermasse 100—150 ccm Kjeldahl-Schwefelsäure. Ist die Futtermasse zu einem gleichmäfsigen Brei zergangen, so läfst man unter Bedecken der Schale mit einem grofsen Uhrglase in ammoniakfreier Luft erkalten, wägt Schale, Pistill plus Inhalt u. füllt von dem gehörig durchgerührten Brei mittels Porzellanlöffels 30 bis 60 g in die für die Kjeldahl-Bestimmungen verwendeten Kaliglaskolben. Zu der abgewogenen breiartigen Substanz giebt man noch weitere 10—15 ccm Schwefelsäure u. verfährt dann weiter in üblicher Weise.

Auch bei Stallmist läfst sich, wenn derselbe nicht gar zu grobstenglich ist, also bei stark verrottetem u. Torfstreustallmist wohl stets nach vorstehendem Verfahren der Gesamtstickstoff direkt bestimmen u. die sehr langwierige getrennte Unters. des flüchtigen u. festen Anteiles umgehen. In breiartigen, leicht mischbaren Substanzen, wie Bierträber, Schlempe etc., ja auch in Fll., wie Milch, Harn, Jauche läfst sich mit Anwendung von 5—600 ccm Kolben der N direkt ohne Eindunstung in HOFMEISTER'schen Schälchen bestimmen, man mufs nur so lange erwärmen, bis das überflüssige W. verflüchtigt ist.

Im Anschlusse hieran bemerkt Vf. noch, dafs die freie Säure des Sauer-, resp. Prefsfutters unter allen Umständen direkt in der frischen Futtermasse bestimmt werden mufs, weil beim Eintrocknen ein nicht unerheblicher Teil der Säure sich verflüchtigt. Vf. bringt zu diesem Zwecke 100—200 g der fein zerteilten Futtermasse in einen Literkolben, setzt 700—1500 ccm W. zu u. läfst unter öfterem Durchschütteln 5—6 Stdn. stehen. Alsdann wird zur Marke aufgefüllt, filtriert u. ein bekannter Teil des Filtrates unter Anwendung von Phenolphtalein titriert. Ein anderer Teil des Filtrates wird bis auf ein geringes Volum abdestilliert, um die Menge der flüchtigen Säure zu erhalten. (LVSt. **38**. 227—34.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. v. John, *Über Moldavit oder Bouteillenstein von Radomilic in Böhmen.* An der genannten Lokalität wurden von WOLDRICH verschiedene Varietäten des sogen. Moldavites gesammelt, die vom Vf. analysiert wurden; a. lichtgrüne, b. dunkelgrüne, c. lichtbraune Varietät:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.
a.	82,28	10,08	—	2,03	2,24	0,98	2,20	0,28	0,06
b.	77,75	12,90	—	2,60	3,05	0,22	2,58	0,26	0,10
c.	77,69	12,78	2,05	1,45	1,26	1,15	2,78	0,78	—

Vorstehende Proben zeichnen sich durch einen nicht unbeträchtlichen Kaligehalt aus, während in den böhmischen Bouteillensteinen bisher nur Natron gefunden wurde. Bisher hat man in dem Widerstreite der Meinungen, ob in den Moldaviten ein Kunstprodukt vorliegt oder ein natürlichen Glas, nicht sicher entscheiden können. Am nächsten würde der Moldavit bei Vergleich mit natürlichen Gläsern an den Obsidian zu stehen kommen, doch unterscheidet sich das Lötrohrverhalten beider ganz wesentlich, der Obsidian wird beim Schm. schaumig, während der Bouteillenstein ruhig fliefst; auch sind ihm die für die natürl. Gläser charakteristischen, trichitischen u. belonitischen Krystallite fremd. Fast alle eigentlichen Petrographen, welche der Unters. der Moldavite näher getreten sind, glauben in den Moldaviten Kunstprodd. erblicken zu müssen, während andere Gelehrte, wie z. B. WOLDRICH, sie für natürliche Gläser halten, u. zwar allerdings auf grund von Beobachtungen der natürlichen Lagerungsverhältnisse, welche nach Ansicht des Ref. gar nichts für ein höheres, etwa diluviales Alter der Vorkommnisse beweisen. (RWi **39**. 473—76.) SAUER.

A. Frenzel, *Mineralogisches.* 1. *Sideronatrit.* Lagen von faserigen bis breitstengeligen, orangefarbenen, fast metallisch glänzenden Aggregaten bildend, D. 2,31, vielleicht triklin, Härte gering. Zus.:

SO_3	Fe_2O_3	Na_2O	H_2O
42,93	22,86	17,49	15,66,

woraus sich berechnet $2Na_2SO_4 + Fe_2S_2O_9 + 6H_2O$. W. entweicht bei 300° vollständig. Fundort: Grubengebiet der Sierra Gorda bei Caracoles, wo auf Kupfer u. silberhaltige Bleierze Bergbau getrieben wird.

2. *Hohmannit* liegt dem Vf. in bei weitem besseren Materiale vor als früher, braunrot, fast durchsichtig, in dünnen Blättchen u. Kryställchen wirre u. radialfaserige Aggregate bildend. Der glänzende, durchsichtige Hohmannit bleibt an der Luft unverändert, während der früher beschriebene (**88**. 492) leicht zerfällt. Stammt ebenfalls aus dem Grubengebiete der Sierra Gorda bei Caracoles aus einem Gange zusammen mit silberhaltigen Bleierzen, ged. Gold, Zinkblende, Kupferkies, Atakamit, Pyrit, Eisenvitriol, Copiapit. Ein zweites abweichendes, braunrot gefärbtes Vorkommen von Hohmannit findet sich in der Sierra de la Caparrosa zusammen mit grünem Copiapit, welcher umwachsen wird. Wahrscheinlich ist der Hohmannit, ($Fe_2O_3 2SO_3 7H_2O$), aus Copiapit, ($2Fe_2O_3.5SO_3.14H_2O$), hervorgegangen.

3. *Quetenit.* Ein dem Hohmannit ähnliches, von der Grube Salvador in Quetena stammendes Mineral zeigt rotbraune Farbe, H. 3; D. 2,08—2,14, ist von Kupfervitriol begleitet oder darin eingewachsen u. wie folgt, zusammengesetzt:

SO_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O
37,37	22,70	5,92	34,01,

entsprechend der Formel $Fe_2S_2O_9 + MgSO_4 + 13H_2O$. Krystallform unbekannt.

4. *Gordait.* Glasglänzend, wasserhell oder weifs, faserig u. tafelig, zusammen mit Sideronatrit, Jarosit, Natronalaun. H. 2,5—3; G. 2,61. Chem. Zus.:

SO_3	Fe_2O_3	Na_2O	H_2O
50,85	19,42	22,36	7,33.

Formel: $Fe_2S_2O_9.3Na_2SO_4 + 3H_2O$. Bei 100° entweicht kein W., bei 300° sämtliches W.

Dieses Mineral ist vor den übrigen Gliedern der Eisennatriumsulfatreihe (Sideronatrit, Urusit, Bartholomit, Ferronatrit) merkwürdig dadurch, dafs es trotz seiner 20% Fe_2O_3 wasserhell ist. Fundort: Sierra Gorda in der Wüste Atakama. Hieran schliefsen sich kurze Notizen über *Amarantit* (von Salvador, Quetena) in Kupfervitriol eingewachsen; *Copiapit* von licht- bis dunkelgelber oder hell- bis dunkelgrüner

Farbe (von Sierra de la Alpacarosa, Gorda u. Grube Salvador); *Coquimbit* (∞ P, 0 P); *Römerit* in den von G. LINCK beschriebenen Formen (Alcaparrosa); *Atakamit* von Gorda mit Römerit; *Kupfervitriol*, eisenhaltig, darum grünlichblau, Salvador (Quetena); *Keramohalit*, weifs, derb, faserig, Sierra de la Caparrosa; *Steinsalz*, Oberflächenbild. von Arequipa; *Opal*, weifs, trübe, von Ceres zwischen Caloma u. Askotan; *Martit*, spaltbar nach Oktaeder, Askotan; *Wulfenit* von der Form 0P, ∞P, ∞P_2 mit Bleiglanz, von San Pedro di Coilpa; *Jodblei* als Anflug, Grube Cuatro Ties, Sierra Corda; *Cotunnit* auf Bleiglanz von ebendaher; *Fahlerz* mit 12% Ag, von Pyrit u. Kupferkies begleitet. Pulacayo bei Huanchaca Bolivia. Braune u. schwarze *Zinkblende* mit Eisenspat von Borco, Bolivia; *Turmalin*, derb, strahlig, mit Kieselkupfer von Quebrada de Ocharaza Mocha Valle de Tarapaca. *Paposit* ist, wie eine unter Leitung von WINKLER neuerdings ausgeführte Analyse beweist, mit Hohmannit zu vereinigen. Die vorstehend beschriebene Serie von chilenischen Mineralien wurde vom Bergingenieur HOHMANN gesammelt u. dem Vf. zur Unters. übergeben. (Tsch. **11.** 214—23.) SAUER.

A. Kiebel, *Berechnung von H. Niedmann's Biegungsversuchen an Kreisplatten von Baryt.* NIEDMANN hatte zur Erforschung der Elastizitätsverhältnisse des Baryts kreisrunde Platten in verschiedenen Richtungen aus den Krystallen geschnitten u. ihre Biegungen in möglichst vielen Richtungen gemessen. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob die gemessenen Biegungswiderstände sich durch eine Elastizitätsgleichung von ähnlicher Form darstellen lassen, wie sie von M. VOIGT auf theoretischem Wege für Krystalle des rhombischen Systemes hergeleitet wurde. Das ist in der That für die relativen Biegungswiderstände nach verschiedenen Richtungen an ein u. derselben Platte u. für die Beobachtungen an den drei Platten parallel den drei Symmetrieebenen zutreffend. Abweichungen traten für die Beobachtungen an anderen Platten hervor. Doch ergiebt die Diskussion immerhin, dafs die Beobachtung der Biegung an Kreisplatten ein wenn auch nicht genaues, doch richtiges Bild von der Verteilung der Elastizitätskoeffizienten in Krystallen giebt. (Tsch. **11.** 261—69.) SAUER.

J. v. Siemiradzki, *Über Kontakterscheinungen bei Dubie im Krakauer Gebiete.* Hier tritt roter *Quarzporphyr* im Kontakte mit Kohlenkalk auf; Szajnocha hat die Erscheinung schon beschrieben, aber nicht ganz richtig. An der Grenze ist eine Art Reibungsbreccie entwickelt, welche ganz von Kontaktmineralien erfüllt ist. Wasserhelle Calcitnester werden, wie die mikroskopische Unters. lehrt, von Wollastonitkränzen umgeben, aufserdem treten graugrüne Epidotadern, farblose Tremolitbüschel u. spärliche Grossulare auf. Nach einer von PAWLEWSKI ausgeführten Analyse besteht das Kontaktgestein aus:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	CO_2	H_2O (a. d. Verl.)
32,78	9,37	4,83	36,17	0,34	14,39	2,12

(Tsch. **11.** 270—71.) SAUER.

F. Becke, *Über Quarzfremdlinge in Lamprophyren.* Die in den Lamprophyren des Spessart ebenso wie in den amerikanischen sogen. Quarzbasalten eigentümlicherweise auftretenden, idiomorph begrenzten Quarzkrystalle lassen eine übereinstimmende merkwürdige Mikrostruktur erkennen. Die Quarze sind nämlich bei den Lamprophyren von Hornblendekränzen umgeben, die man als Kontaktphänomen zwischen Lamprophyrmagma u. Quarzeinschlufs auffafst. Doch ist diese Deutung deswegen nicht einwurfsfrei, weil die Hornblendekryställchen mit ihren Spitzen in den Quarz hineinragen. Bei den erwähnten Basalten ragen Augitkryställchen in einen den Quarz umgebenden Glashof. Nun kann man sich für die älteren Lamprophyre vorstellen, dafs auch hier ehedem Augitkranz u. Glashof vorhanden waren, dafs der Augit aber in Hornblende umgewandelt wurde u. der Quarz auf Kosten des SiO_2-reichen Glases

weiter wuchs u. zuletzt die Hornblendespitzen umschloſs. Daſs in der That ein Weiterwachsen des Quarzes stattgefunden haben dürfte, beweisen nahe am Rande den Krystallumrissen konform eingelagerte, opake Körnchen in diesen Lamprophyrquarzen, bis zu welchen die Flüssigkeitseinschlüsse derselben heranreichen, da aber abbrechen. Die Hülle des Quarzes ist optisch gleich orientiert wie der Kern. (Tsch. **11**. 271—72.) SAUER.

A. Lacroix, *Über das Vorkommen eines Diaspor führenden Gesteins im Departement Haute-Loire.* Das Mineral bildet neben Quarz, Granat, Orthoklas, Oligoklas u. vereinzelten Rutilnadeln einen Bestandteil eines dem Granulit ähnlichen Gesteins, welches als Einschluſs basaltischer Tuffe beim Dorfe Bournac vorkommt. (BMfr. **13**. 7—8. 10/3. [9/1.*] Paris.) NIES.

Beaugey, *Der Albit führende Kalk von Bedous, Dep. Basses Pyrénées.* Der gewöhnliche graue, dichte Kalk wird im Kontakt mit einem Diabas dolomitisch, gelb u. etwas thonig u. enthält stellenweise zahlreiche Albite, selten 2—5 mm groſs, meist Zwillinge nach dem gewöhnlichen Albitgesetze. (BMfr. **13**. 57—58. 6/4. [13/2.*] Paris.) NIES.

Beaugey, *Kalk mit Quarzkrystallen von Villefranque und Biarritz.* In einer Kontaktzone gegen doleritisches Gestein werden die Kalke *Dipyr*, *Albit* und *Quarz* führend. Der letztere tritt in fast nadelförmigen Krystallen von mikroskopischer Kleinheit bis zu 5 cm Länge bei 5 mm Breite auf und umschlieſst neben Anhydrit zonenweise verteilte Kalkeinschlüsse, die namentlich in der Axenrichtung gehäuft auftreten. (BMfr. **13**. 59—60. 61. 6/4. [13/2.*] Paris.) NIES.

G. Geyer, *Bericht über die geologischen Aufnahmen im Gebiete der krystallinischen Schiefer von Judenburg, Neumarkt und Obdach in Steiermark.* Der gröſste Teil des Gebietes gehört den Seethaler Alpen an. Es zerfällt geologisch 1. in die Gneisserie (mit dem Ameringkogl südlich Weiſskirchen). Die Gneise führen beiderlei Glimmer, sind zuweilen quarzitisch u. gehen andererseits in Hornblendegneise über. 2. In die Glimmerschieferserie, welche besonders mächtig entwickelt ist u. als Hauptgestein typischen Muskovitschiefer enthält. An untergeordneten Einlagerungen enthält diese Stufe: helle, grobkrystalline, häufig etwas bituminöse Kalke; grünlichschwarze Hornblendeschiefer u. Pegmatite. Die Kalke nehmen vorwiegend den tieferen Horizont ein u. lassen sich in einem mächtigen Lager von Scheifling über Unzmarkt, Judenburg, Weiſskirchen u. Obdach bis über Reichenfels in Kärnten verfolgen. Die Hornblendeschiefer führen durchweg Granat, accessorisch auch Epidot, Rutil, Titanit u. Erze; Quarz u. Feldspat sind untergeordnet. Die Pegmatite sind teils glimmerarm u. ausgezeichnete Schriftgranite, sie nehmen auch viel Turmalin auf. An der Basis der Stufe stellen sich äuſserst grobkrystalline u. glimmerreiche Pegmatite ein. Was nun eine nähere Gliederung der Glimmerschieferetage betrifft, so unterschied schon STUR eine untere erzführende Stufe u. eine obere von eigentlichem Granatglimmerschiefer. Doch ist diese Gliederung keine durchgreifende, da sich granatführende Glimmer auch zum Teil direkt über den Gneisen finden. 3. Die *Kalkthonphyllite* entwickeln sich im Hangenden der Glimmerschiefer aus diesen u. setzen sich zusammen aus grauen, milden sericitischen, häufig graphitischen Thonschiefern, aus kalkreichen, grünen, fleckigen Schiefern u. aus grauen, feinkörnigen Kalken. Untergeordnet stellen sich Feldspatphyllite (fälschlich als Gneisphyllite bezeichnet, d. Ref.), weiſsliche u. rötliche Thonschiefer u. Quarzitschiefer ein. Die grauen Schiefer zeigen die gewöhnliche Zus. der Urthonschiefer; in den grünen Schiefern finden sich Quarz, rhomboedrische Carbonate, Plagioklas, grüner Glimmer mit Epidoteinschlüssen. Die Feldspatphyllite führen neben Quarz, Carbonaten, Feldspat (wahrscheinlich Albit) noch Hornblende. Carbonate erwiesen sich auch den Quarzitschiefern nicht fremd. Westlich vom Neumarkter Sattel ist den Phylliten der Kalkzug von Grebenze kon-

form eingeschaltet. Die Hauptmasse desselben besteht aus hellen, hoch krystallinen Kalken, die stellenweise auch dicht werden u. rötliche Färbung annehmen. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs dieser Komplex bereits dem Silur angehört, doch wurden entscheidende Fossilfunde in demselben bisher nicht gemacht. (VWi. 1890. 199 bis 205. [31/7.*].) SAUER.

C. v. Camerlander, *Geologische Aufnahmen in den mährisch-schlesischen Sudeten. Petrographie des Devon-Culmgebietes.* Die an der Zus. desselben sich beteiligenden Gesteine sind Grauwacken, Konglomerate u. Thonschiefer. Die von vielen Punkten untersuchten Grauwacken besitzen ein relativ gut entwickeltes krystallines Cement, in welchem oft zu zartesten Büscheln angeordneter Muskovit eine bemerkenswerte Rolle spielt. Dazu kommt neugebildeter Epidot. Ob Quarz als Neubildung mit vorkommt, war nicht sicher zu entscheiden. Einen nicht unwesentlichen Anteil hat auch der klastische Staub, vielleicht das sogen. thonige Cement anderer Autoren. Die wesentlichen klastischen Bestandteile sind Quarz u. Feldspat (Orthoklas und Plagioklas), dazu kommen noch Muskovit, seltener Biotit, ferner wurde ein Granatfragment gefunden, während auffälligerweise Turmalin u. Zirkon nicht erwähnt werden. Die beschriebenen Konglomerate gehören lediglich dem Culm an. Besonders merkwürdig sind die schwarzen Schieferkonglomerate, welche dadurch zu stande kommen, dafs in einer schwarzen Schiefermasse verschieden grofse Fragmente von Mineralien u. Gesteinen eingebettet wurden. Die Quarze sind bisweilen mit neugebildetem Muskovit überwuchert oder merkwürdigerweise von einer Zone sagenitischer Rutilaggregate umgeben. Die Konglomerate des Culm sind sogen. polygene Konglomerate, sie führen Fragmente von schwarzen Thonschiefern, grüne Phyllite, krystalline Schiefergesteine (Gneise), Granit, an einer Stelle solche von Kersantit. Im Anschlufs hieran werden die Gerölleinschlüsse in dem Bleiglanz führenden Gange von Altendorf näher besprochen. Hier liegen die wohlgerundeten bis kopfgrofsen Gerölle inmitten der Gangmasse; dieselben erwiesen sich als Gneis, Granit, Kersantit, Culmschiefer. Diese Gerölle-führende Gangbildung wird mit den siebenbürgischen Glamm- u. Glauchbildungen u. den Dowkys Englands verglichen. Vf. ist der Ansicht, dafs die Gerölle nicht von oben her hineingelangten, sondern aus Konglomeratschichten des Nebengesteines stammten. Die Thonschiefer des Gebietes bieten nichts bemerkenswertes dar, sie sind zum Teil gebändert (im unteren Culm), wenn dünne Lagen feinkörniger Grauwacke sich einstellen, Alaunschiefer fehlen merkwürdigerweise gänzlich, dagegen sind Griffel- u. Dachschiefer entwickelt. Transversalschieferung stellt sich meist im Störungsgebiete der Culmbasis ein. Bezeichnend für diese Culmgebiete ist es, dafs der sonst allenthalben im unteren Culm beobachtete Horizont von Kieselschiefern in den mährisch-schlesischen Sudeten fehlt. In den tiefsten Schichten erscheint hier schon die Posidonomya Becheri. Die Erzvorkommnisse des untersuchten Culmgebietes sind wenig mehr bekannt; es sind vorwiegend Gänge von silberhaltigem Bleiglanze, welche im sogen. Kuhländchen an der oberen Oder u. der unteren Feistritz sich einstellen. Der Bleiglanzgang von Altendorf hat beispielsweise Mächtigkeiten bis zu 1 m erreicht, wobei bis zu 30 cm reiner Bleiglanz sich entwickelte. Die Gangmasse ist im übrigen lettig, mit Fragmenten von Thonschiefer, Grauwacke, Quarz, Kalklinsen u. Graphitputzen untermischt. Sonst ist auch auf Seifenablagerungen Gold verwaschen worden. In das vom Vf. geologisch untersuchte Gebiet fallen schliefslich noch die eigentümlichen, den Thalniederungen der Marth u. Beczwa angehörigen alten Inseln, von welchen die Devonkalk- u. Granitinseln von KRTSCHMANN beschrieben werden. Der Granit, ein Pegmatit, ist reich an Mikroklin, arm an Muskovit, Biotit tritt ganz zurück. Dem Granit legt sich ein äufserst feinschuppiger Glimmerschiefer an, der vorwiegend aus Quarz u. Biotit besteht. In der Nähe der Granitinsel findet sich ein relativ hoch krystalliner Quarzitschiefer, der als devonisch bezeichnet wird. Wahrscheinlich ist auch der Glimmerschiefer als ein durch Granit umgewandelter

devonischer Schiefer aufzufassen. Vf. ist allerdings anderer Ansicht, doch gelingt es ihm nicht, diese dem Leser sich aufdrängende Vermutung überzeugend abzuweisen. (RWi. **40**. 103—316.) SAUER.

C. v. John u. **H. B. v. Foullon**, *Chemische Untersuchung der vier Trinkquellen von Luhatschowitz in Mähren.* Im alttertiären Sandsteingebiete gelegen entspringen die vier Quellen: der Vincenz-, Amand-, Johannbrunnen u. die Louisenquelle am Fufse der grofsen Kamena mit lebhaften Gasexhalationen u. Eisenoxydhydrat an der Luft in Flocken abscheidend. Die Temperatur der vier Quellen liegt zwischen 10,3° u. 12,4°. An Wassermenge liefert in Sekundenlitern der Vincenzbrunnen 0,094; der Amandbrunnen 0,054; der Johannbrunnen 0,07, die Louisenquelle 0,047. Die Quellen sind früher schon mehrfach chemisch untersucht worden. Die vorliegenden Unters. wurden ausgeführt am Amand- u. Johannbrunnen von JOHN, an den beiden anderen von FOULLON. Das von PLANIAWA u. FERSTL angegebene Fluor konnte nicht aufgefunden werden.

Die Resultate sind die nachfolgenden: 1. Vincenzbrunnen. 2. Amandbrunnen. 3. Johannbrunnen. 4. Louisenquelle.

	1.	2.	3.	4.
Chlorkalium	2,469	2,723	2,646	2,532
Chlornatrium . . .	24,098	28,491	36,339	45,614
Bromnatrium . . .	0,234	0,291	0,488	0,455
Jodnatrium	0,073	0,083	0,099	0,125
Borsaures Natrium .	3,721	3,861	4,854	5,253
Phosphors. Calcium .	0,002	0,001	0,0004	0,001
Natriumdicarbonat .	43,097	48,950	59,183	63,158
Lithium ,, .	0,295	0,338	0,510	0,515
Calcium ,, .	9,331	9,153	10,099	9,202
Strontium ,, .	0,083	0,079	0,075	0,065
Barium	0,206	0,196	0,111	0,051
Magnesium	0,934	0,896	0,972	2,679
Eisen	0,129	0,124	0,127	0,152
Mangan	0,13	0,033	0,015	0,009
Thonerde	0,004	0,005	0,004	0,001
Kupferoxyd	0,002	0,002	0,0004	0,001
Kieselsäure	0,107	0,118	0,053	0,152
Freie Kohlensäure . .	28,173	30,205	29,663	34,819
Die Zus. der ausströmenden Gase ergab sich zu:				
Stickstoff	0,44	1,63	8,27	0,06
Kohlensäure	98,97	96,69	75,49	99,86
Grubengas	0,59	1,68	16,24	0,08.

Aufserdem wurden in allen Quellen gefunden Spuren von:
Sn, Ti, Cs u. organ. Substanz.
Bemerkenswert sind die Quellen durch den hohen Gehalt an Borsäure, auch der Lithiumgehalt ist nicht gering. (RWi. **40**. 351—80.) SAUER.

St. Meunier, *Lithologische und geologische Untersuchung des Meteoriten von Jelika (Serbien.)* Der Meteorit gehört zum Typus Banjit, stimmt also mit jenem bei Soko-Banja ebenfalls in Serbien im Jahre 1872 gefallenen Meteoriten überein. Die Meteoritenmasse ist brecciös; sie besteht aus einer weifslichen, oolithischen Hauptmasse, welche sich ohne weiteres mit dem Typus Montréjit vergleichen läfst, mit eingestreuten Fragmenten, an welchen man den Typus Erxlebenit wieder erkennt. Beachtenswert ist die geringe Festigkeit, welche diese kosmischen Breccien zeigen und beispielsweise mit den trachytischen Tuffen gemein haben. (Cr. **110**. 871—73.) SAUER

Analytische Chemie.

Nikolaus Mihájlovits, *Färbung und Aufbewahrung der roten Blutzellen.* Bekanntlich wird die Form der roten Blutzellen sogar durch destilliertes W., vielmehr noch durch andere Reagenzien verändert. Die vom Vf. angewendete Aufbewahrungs- u. Färbungsmethode ist folgende: Derselbe nimmt einen frisch gewonnenen Blutstropfen auf die Glasplatte u. vermischt denselben mit einem Tropfen einer Farbstofflösung. Diese wirkt auf das Blut während einiger Minuten. Unterdessen beobachtet man mit dem Mikroskope (mit kleiner Vergrößerung) den fortschreitenden Vorgang der Färbung. Sobald diese einen gehörigen Grad erreicht, wird der überschüssige Farbstoff mit absolutem A. schleunigst abgespült, wodurch die Blutzellen zugleich auch entwässert werden. In W. gelöste Farbstoffe spült Vf. mit W. ab und entwässert mit absolutem A. Nach Zugabe von Nelkenöl wird das Präparat in Canadabalsam eingeschlossen. (CPh. **4**. 345—47. 13/9. [26/8.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

J. Alfred Wanklyn u. **W. J. Cooper**, *Über die Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft.* Die alte Methode von PRIESTLEY u. CAVENDISH, den Sauerstoff der Luft durch die Rk. mit Stickoxyd zu bestimmen, ist vielfach verurteilt worden u. in Vergessenheit geraten. Die Vff. haben an dem alten Prozesse geringe Veränderungen vorgenommen u. ihn dadurch zu „einem der genauesten der analytischen Chemie" gemacht. Luft u. Stickoxyd werden getrennt gemessen, dann vereinigt und die roten Dämpfe werden von W. absorbiert; ein Drittel der Kontraktion ist das Volum des Sauerstoffes der Luft. Die Einzelheiten des Verfahrens sind in der eben erschienenen Monographie der Vff. „Air Analysis" angegeben. (ChN. **62**. 155.) BODLÄNDER.

John C. Thresh, *Die Bestimmung von Nitriten in Trinkwässern.* Die Färbung, welche eine Jodkaliumstärkelsg. in saurer Lsg. durch Ggw. von Nitriten erhält, ist ihrem Grade nach u. der Zeit, in der sie auftritt, abhängig von der Ggw. von Sauerstoff im W., von der Temperatur, der Natur u. Konzentration der angewandten Säure, der Menge des Jodkaliums und der Stärke. Sind alle diese Bedingungen dieselben, so kann man durch Vergleich der Stärke der Blaufärbung und der Zeit, in der sie auftritt, bei Anwendung des zu untersuchenden W. u. solchen von bekanntem Nitritgehalte die Menge der salpetrigen Säure im Trinkw. ermitteln. Als Reagenzien dienen: Jodkaliumstärkelösung, bereitet aus 0,2 g Stärke, 1,0 g Kalilauge, 2,0 g KJ, 200 ccm W. ohne Anwendung von Wärme, verd. H_2SO_4 (1 Vol.: 3 Vol. W.), Nitritlsg. aus 0,493 g $NaNO_2$ u. 1 l W., also mit 1 mg N im Kubikzentimeter. Man schüttelt das W. heftig mit Luft bis zur Sättigung, fügt zu 50 ccm 1 ccm der Jodkaliumstärkelsg. u. 1 ccm der verd. Säure u. rührt um. Tritt Bläuung schneller als in einer Sekunde ein, so muß man das W. verdünnen, bis der Eintritt der Färbung einige Sekunden erfordert. Die Menge der HNO_2 kann dann leicht kolorimetrisch durch Vergleichung mit der in Lsgg. bekannten Nitritgehaltes auftretenden ermittelt werden. (PTr. [3.] **1056**. 234—37.) BODLÄNDER.

G. Vortmann, *Über die Anwendung der Elektrolyse bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.* Leitet man durch verd. HNO_3 oder die mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. eines Alkalinitrates den galvanischen Strom, so entwickelt sich kein NH_3, wohl aber wird N_2O_5 stets zu NH_3 red. bei Ggw. eines Metallsalzes, am besten Cu-Salzes. Man führt die N_2O_5-Bestimmung wie folgt aus: Man versetzt die Nitratlösung in einer Pt-Schale mit reinem $CuSO_4$, säuert mit verd. H_2SO_4 an u. elektrolysiert mit einem schwachen Strome, 1—2 ccm Knallgas pro Minute. Wenn alles Cu abgeschieden ist, dampft man die Fl. bis auf einen kleinen Rest ein u. destilliert das NH_3 wie üblich. Es muß ca. $^1/_2$ so viel $CuSO_4 + 5$aq., als Nitrat zugegen ist,

genommen werden. Man kann auch so verfahren, daſs man die + Elektrode mit Cu überzieht u. die mit einer gemessenen Menge titrierter H_2SO_4 versetzte Nitratlsg. elektrolysiert, bis alles Cu auf der —Elektrode abgeschieden ist u. den Überschuſs der H_2SO_4 sofort titriert. Bei Ggw. von viel Nitrat wechselt man thunlich die Stromrichtung, so daſs das Cu wieder zur anderen Elektrode wandern muſs. Bei neutralen Nitraten u. Ggw. von Salzen, die durch Elektrolyse nicht bleibend zers. werden, ist das Verf. anwendbar. Statt des Überziehens der + Elektrode mit Cu kann man gewogene Mengen $CuSO_4$ + 5 aq. anwenden, jedoch nur bei Ggw. von viel freier H_2SO_4, so daſs sämtliche Metalle gel. sind. — Resultate gut. (B. **23**. 2798—2801. 15/9. [14/8.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

G. Arth, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in basischen Schlacken.* Ein kurzer Auszug aus der (**89**. II. 810) referierten Arbeit. (A.; ChN. **62**. 155.) BODLÄNDER.

Josef Messinger, *Zur Kohlenstoffbestimmung organischer Substanzen auf nassem Wege.* Das **88**. 1587 beschriebene Verfahren liefert manchmal zu geringe Werte, weil ein Teil des C als CO oder KW-stoff entweicht. Dies wird ganz vermieden, wenn man die Gase, ehe sie in die Absorptionsapparate treten, durch ein Röhrchen leitet, welches eine 15 cm lange Schicht von CuO und $PbCrO_4$ enthält, die durch drei Brenner schwach erhitzt wird. Die Füllung dieses Röhrchens erleidet nur sehr geringe Abnutzung.

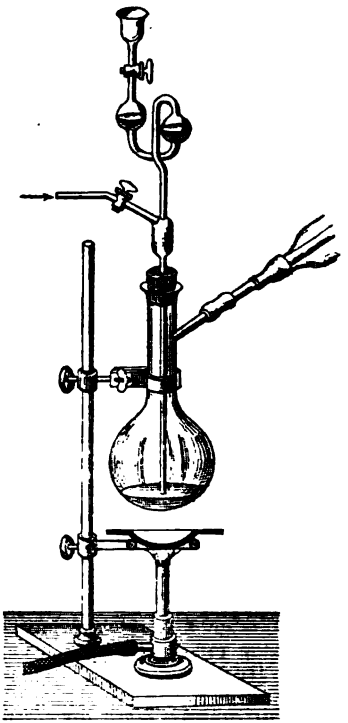


Fig. 42.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in ein Kölbchen von 200 ccm Inhalt 6—8 g Chromsäure (käufliche, die reine von KAHLBAUM ist aus nicht mitgeteilten Gründen nicht anwendbar), dann vorsichtig die Substanz in einem 24 mm langen und 11 mm breiten Röhrchen, verbindet mit einem Rückflufskühler, an den sich die Röhre mit CuO und $PbCrO_4$, dann die Absorptionsapparate anschliefsen, läfst 50 ccm konz. H_2SO_4 zufliefsen und erwärmt. Zunächst wirkt nur die strahlende Wärme, welche ein in einiger Entfernung unter dem Kölbchen angebrachter Asbestteller abgiebt, sobald die Zers. beginnt, wird das Erhitzen unterbrochen u. nach 20 Minuten in der anfänglichen Weise fortgesetzt. Erst gegen Ende, nach etwa $2^1/_2$ Stunden, wird der Asbestteller unmittelbar unter das Kölbchen gebracht u. mit gröfserer Flamme erwärmt.

Während der Verbrennung leitet man einen langsamen Strom CO_2-freier Luft durch den Apparat, den Vf. durch das bis auf den Boden des Kölbchens reichende Sicherheitsrohr eintreten läfst (Fig. 42). Zur Absorption der CO_2 benutzt Vf. eine GEISSLER'sche Birne mit angeschliffenem, Natronkalk u. glasige Phosphorsäure enthaltendem Röhrchen und trocknet vorher die Kohlensäure durch ein Rohr, welches konz. H_2SO_4 u. glasige Phosphorsäure enthält.

Die mitgeteilten Beleganalysen sind recht befriedigend. (B. **23**. 2756—60. 15/9. [14/8.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

G. Meyer, *Aus der analytischen Praxis.* 1. *Bestimmung des Gerbstoffes in Rinden etc.* Vf. hält die LÖWENTHAL'sche Methode weder für theoretisch gut begründet, noch für einfach u. übereinstimmende Resultate liefernd. Die Fällung mit Cu-Acetat giebt dagegen gute Resultate, wenn man h. fällt, gleich filtriert, h. auswäscht, bei 110° trocknet, wägt, dann verascht u. vom Gesamtniederschlage $^4/_5$ des gefundenen CuO abzieht (eigentlich Cu-H.) Hierdurch wird der Gesamtgerbstoff gefunden. Da in jedem Rindenauszuge neben dem in erster Linie wichtigen leimfällenden Gerbstoffe nicht fällender Gerbstoff (Gallussäure oder andere Zers.- u. Hydratationsprodd.) vorhanden sind, so ist ersterer besonders zu ermitteln. Vf. modifiziert die DAVY-MÜLLER'sche Methode wie folgt: Der Auszug wird bereitet, indem man 20 g Rinde ein Mal mit 200 u. fünf Mal mit 160 ccm W. h. im Wasserbade je 15 Minuten digeriert oder abpreſst u. die vereinigten Filtrate zu 1 l auffüllt. Daneben hat man eine Lsg. von 1 g Tannin zu 500 ccm, ferner eine Leimlsg. von 10 g Leim, 5 g Alaun, 10 g Borsäure pro 1 l, die man zur besseren Konservierung noch mit ca. 20 ccm Ä. u. etwas Chlf. schüttelt.

Man nimmt 100 ccm Gerbstofflsg. möglichst bald nach deren Darst., fügt 5 g NaCl hinzu, erwärmt gelinde im Wasserbade auf ca. 40° u. fügt allmählich 50 ccm Leimlsg. hinzu, indem man nur langsam umrührt. Wenn der Nd. gut gefällt ist, filtriert man gleich, wäscht mit W. von 50—60° aus u. trocknet bei 110°. In gleicher Weise behandelt man 100 ccm Tanninlsg. Sollte die Fl. nicht klar geworden sein, so läſst man dieselbe vor dem Filtrieren einige Zeit stehen, muſs dann aber mit der Tanninlsg. ebenso verfahren. Nach dem Wägen berechnet man die Gerbstoffprozente nach der Gleichung $x : 8{,}5 = Rn : Tn$, wenn 85% den Gehalt des Tannins, Rn den Rindenextraktniederschlag, Tn den Tanninniederschlag bezeichnet. In mittelguten Eichenrinden wurden hiernach gefunden 8—10% Gerbstoff; die Fehlergrenzen dürften bis 5% des Wertes, also hier bis 0,5% betragen. Die Fehler werden gröſser bei längerem Stehen der Lsg.; nach 24 Stdn. geht der Gerbstoffgehalt bis zu $^2/_3$ zurück. Beleganalysen fehlen.

2. *Prüfung von Oleïn auf Harz.* Zum qualitativen Nachweise empfiehlt Vf. Aussalzen der verseiften M. mit NaCl, wobei die Harzseife nicht oder nur unvollständig gefällt wird. Das Mischungsverhältnis von Oleïn u. Harz läſst sich durch Bestimmung von D., der Polarisation u. der Säurezahl normieren. Diese Proben sind auch anwendbar, um *Harz in Seifen* nachzuweisen. D. kann man mit Hilfe von A.-Lsgg. von 0,93, 0,94, 0,95, 0,96, in welche man einen Tropfen oder Kügelchen der Fettsäuren thut, auch bei kleinen Mengen Substanz annähernd erkennen u. danach den Harzgehalt zu 15, 20, 25 etc. Prozenten in minimo schätzen. Ein Gemisch von *Oleïn mit Harzöl oder Mineralöl* kann durch Titration mit n-NaOH-Lsg. in Ä.-A. u. Multiplikation der verbrauchten ccm mit 0,282 analysiert werden. Gleichzeitig vorhandene *Neutralfette* werden in entsprechender Weise nach dem Verseifen, Ausscheiden u. Auswaschen der Fettsäuren bestimmt.

3. *Untersuchung von Olivenöl.* Vf. empfiehlt Bestimmung von D., Polarisation, Br-Absorption u. Verseifungszahl. Der Gefrierpunkt u. die Elaïdinprobe sind dann von Wert, wenn das Öl nicht durch Ausfrierenlassen etc. gereinigt ist. Die erwähnten Proben sind unsicher bei Ggw. von Mandelöl u. Arachisöl.

4. *Pferdefett.* Absorbiert 67% Br, Schweinefett nur 40% Br, Rindsfett noch weniger. Die *Bestimmung der Bromzahl* führt Vf. wie folgt aus: Man wägt im Stöpselglase 1 g Fett u. löst es in 20 ccm CS_2 oder Chlf. Hierzu fügt man 50 ccm einer Br-Lsg. (15 g Br mit NaOH eben alkal. gemacht auf 1 l), säuert mit HCl an, schüttelt durch u. läſst bis zum folgenden Tage stehen. Dann fügt man JK-Lsg. hinzu, reichlich 1 g KJ enthaltend, u. titriert mit Hyposulfit. Die Br-Lsg. wird in entsprechender Weise eingestellt. Die Br-Absorption ist der J-Absorption propor-

tional u. dürfte nach Ansicht des Vf's. in dieser Weise der letzteren nach v. Hübl vorzuziehen sein. (ChZ. **14**. 1202.) Hefelmann.

L. Vanino, *Eine neue Methode zur Werthestimmung des Chlorkalks.* In Fällen, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, empfiehlt Vf. den zur raschen Bestimmung der CO_2 schon längere Zeit im Gebrauche befindlichen Apparat für die Chlorkalkanalyse (vergl. Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden.) Die Bestimmung beruht auf dem Prinzip, daſs man mittels H_2O_2 aus dem Chlorkalk O entwickelt u. denselben in eine mit W. gefüllte Flasche leitet, aus welcher ein dem O äquivalentes Volum W. verdrängt wird. Zur Ausführung der Analyse bringt man in das Entwickelungskölbchen die auf der Handwage abgewogene u. mit W. fein zerriebene Menge Chlorkalk, in das mit dem Entwickelungskölbchen verbundene pipettenartige Gefäſs gewöhnliche H_2O_2-Lsg. Die mit W. gefüllte, als O-Sammelgefäſs dienende Flasche ist unten tubuliert u. hat eine am besten spitz verlaufende Ausfluſsröhre, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden; vor Beginn des Vers. wird dieselbe mit W. gefüllt u. so tief herabgelassen, daſs aus ihr einige Tropfen W. ausflieſsen. Man läſst nun aus dem Pipettenrohre oberhalb des Entwickelungskölbchens H_2O_2-Lsg. auf den Chlorkalk flieſsen. Der sich entwickelte O drängt ein ihm gleiches Volum W. aus dem Ausfluſsrohre in das Meſsgefäſs. Man wartet hierauf bei jedem Vers. eine bestimmte Zeit u. liest dann die Menge W. in dem Meſscylinder ab. Die Berechnung geschieht auf Grundlage der vom Vf. früher veröffentlichten Tabelle (**90**. I. 542.) Das Verfahren giebt bis auf 0,5% genaue Resultate. (ZAng. 1890. 509—10.) Hefelmann.

Patente.

H. Bauer, Stuttgart. *Darstellung von Natriumsulfat aus Kryolith mittels Gips.* Kryolith wird entweder mit Gips zusammengeschmolzen oder in Ggw. von W. mit demselben erhitzt. In beiden Fällen findet eine Umsetzung zwischen Gips und dem Fluornatrium des Kryoliths statt; es wird Natriumsulfat und Fluorcalcium gebildet, während das Aluminiumfluorid intakt bleibt. Im ersteren Falle wird die Schmelze ausgelaugt und die Sulfatlösung, wie auch im zweiten Falle zur Krystallisation eingedampft. Der Rückstand, aus Fluoraluminium u. Fluorcalcium bestehend, wird auf Aluminiumsulfat und Flufssäure, bezw. Ammoniumfluorid verarbeitet. (Pbl. **11**. 621. DRP. 52636. 10/8. 89.)

F. Gantter, Heilbronn a. N. *Darstellung von Schaumwein durch periodische Gärung mit getrenntem Ferment.* Der zur Erzeugung der Kohlensäure nötige Zucker wird nicht in der ganzen Menge des Weines, sondern nur in einem Teile desselben gelöst u. letzterer für sich allein in Gärung gebracht, während der übrige Teil des Weines über den angegorenen zuckerhaltigen Teil geschichtet wird. Das zur Einleitung der Gärung nötige Ferment bleibt während der Gärung durch eine den Durchgang der Kohlensäure gestattende Membran von dem nicht gärenden Teil des Weines getrennt u. wird durch ein in das Gärfaſs gestelltes Gefäſs so zurückgehalten, daſs es sofort ohne weiteres zur Einleitung einer neuen Gärung benutzt werden kann. (Pbl. **11**. 589. DRP. 52500. 4/8. 89.)

Andreoli, London, *Elektrolytische Darstellung von unterchlorigsaurem Natron.* Um die Wirkung der Elektrolyse, durch welche in einer alkalisch gemachten Lsg. von Chlornatrium unterchlorigsaures Natrium erzeugt wird, zu verstärken, wird bei dem zur Elektrolyse dienenden Apparat eine gröſsere Anzahl von Anoden zwischen zwei Kathoden eingeordnet, so daſs die der Fl. ausgesetzte Anodenfläche weit gröſser wird, als die Oberfläche der Kathoden. Ferner sind die Kathoden zur Oxydation des sich an demselben entwickelnden Wasserstoffes von Behältern aus Drahtgeflecht umgeben, welche mit kleinen Stücken von Mangansuperoxyd gefüllt sind. Die Chlornatriumlsg. wird in einer Konzentration von 12° B. (spez. Gew. 1,089) der Elektrolyse unterworfen. Das so gewonnene Bleichmittel wird nach Erschöpfung seiner Bleichkraft durch Elektrolyse regeneriert. (Pbl. **11**. 486. DRP. 51534. 12/9. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 14. Okt. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 19. 5. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Eilhard Wiedemann, *Optische Notizen:* 1. *Über die Farbe des Jodes;* 2. *Fluorescierende Dämpfe.* GAUTIER u. CHARPY schlossen aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes (**90**. I. 461), daſs in den braunen Lsgg. des Jodes dessen Molekulargröſse J_4, in den violetten hingegen J_2 beträgt, während BECKMANN durch Messungen der Siedepunktserhöhung (**90**. I. 516) in beiden Fällen auf J_2 stimmende Werte erhielt. Vf. hat früher die Meinung ausgesprochen, daſs die Moleküle des Jodes in den braunen Lsgg. die komplizierteren sind, während sie in den violetten dieselbe Gröſse wie im Gaszustande besitzen; für diese Schluſsweise machte Vf. den Umstand geltend, daſs nach seiner Beobachtung die violette Schwefelkohlenstofflsg. bei sehr niederen Temperaturen, nämlich in einer Kältemischung aus Äther und fester Kohlensäure, braun wird, was als eine durch Temperaturerniedrigung erzeugte Bildung von Doppelmolekülen im Sinne obiger Anschauung gedeutet werden könnte. Neuere Versuche lehrten nun auch, daſs umgekehrt die braunen Lsgg. des Jodes im Fettsäureäther bei höherer Temperatur (ca. 80°) violett werden. Eine Lsg. in Ä. bleibt hingegen braun u. wird erst oberhalb der kritischen Temperatur durch die Joddämpfe violett gefärbt.

Lsgg. von Eosin oder Magdalarot in A., welche in Kapillarröhren eingeschmolzen waren, zeigten auch oberhalb der kritischen Temperatur eine sehr deutliche Fluoreszenz, die nicht etwa von diffus reflektiertem Lichte herrührte. (W. **41**. 299—301. Erlangen.) NERNST.

W. Timofejew, *Über die Absorption von Wasserstoff u. Sauerstoff in Wasser und Alkohol.* Es wurde beistehend aufgezeichneter, nach einer Idee von OSTWALD konstruierter Apparat benutzt (cf. Fig. 43). Das zur Absorption verwendete W. wurde in der mit einem Seitenrohre versehenen Flasche *T* im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe ausgekocht, durch Öffnen der Hähne *n* u. *K* in das wohl kalibrierte Absorptionsgefäſs *C* übergeführt und hierauf die Schlauchverbindung bei *p* gelüftet. Das zu absorbierende Gas wurde durch *b* mit Hilfe des Dreiweghahns *c* in die Bürette *A* eingeführt, welche mit einer zweiten Bürette *B* kommunizierte u. mit Quecksilber abgeschlossen war; durch Ablaufen eines gemessenen Volums W. aus *p* wurde eine Portion des Gases in das Absorptionsgefäſs übergeführt und durch Schütteln zur Absorption gebracht. Um das Schütteln bewerkstelligen zu können, war die Verb. zwischen Bürette und Absorptionsgefäſs mittels

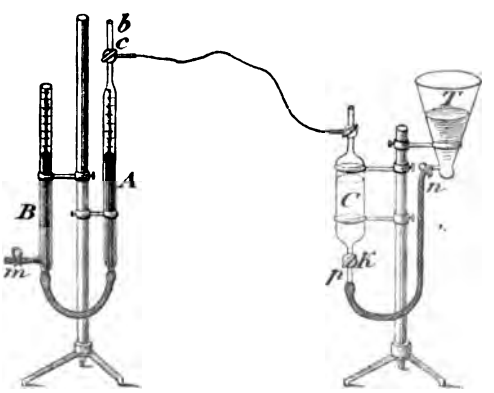


Fig. 43.

einer biegsamen Bleikapillare hergestellt. Der Hahn *m* diente dazu, um den im Innern herrschenden Druck durch Einstellen des Quecksilbers dem Luftdruck gleich machen zu können. Das unter diesen Umständen absorbierte Gasvolum wurde an *A* abgelesen; die Temperatur des Absorptionsgefäßes konnte durch Eintauchen in ein Wasserbad beliebig variiert werden. Die Versuche ließen sich sehr genau ausführen, u. kann man selbst bei schwer absorbierbaren Gasen die Löslichkeit bei geeigneter Wahl der Dimensionen des Absorptionsgefäßes bis auf Bruchteile eines Prozents bestimmen. In ähnlicher Weise kam auch A. anstatt des W. zur Anwendung.

Für den Absorptionskoeffizienten von Wasserstoff in W. leitet Vf. aus seinen Beobachtungen, welche sich über das Intervall von 1,4°—25,7° erstrecken, die Formel ab:

$$\beta = 0{,}0215286 - 0{,}00019216\,t + 0{,}0000017228\,t^2.$$

Im Gegensatze zu BUNSEN, welcher den Absorptionskoeffizient von der Temperatur unabhängig gefunden hatte, konstatiert Vf. die Existenz eines nicht unbeträchtlichen Temperaturkoeffizienten. Für die Absorption von Sauerstoff in W. findet Vf. mit den von WINKLER mitgeteilten vortrefflich stimmende Zahlen. Für die Absorption von Wasserstoff in A. ergaben sich bei den Temperaturen 0, 6,2, 13,4, 18,8 die Werte 0,0676, 0,0693, 0,0705, 0,0740, welche die von CARIUS gefundenen um einige Prozente übersteigen. Für die Absorption von Sauerstoff in A. leitet Vf. aus Messungen, welche sich über das Temperaturintervall 0—23,4° erstrecken, die Formel ab:

$$\beta = 0{,}23370 - 0{,}00074688\,t + 0{,}000003288\,t^2.$$

(ZP. **6**. 141—52. 26/8. [Juni.] Physik. chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Prud'homme, *Begrenzte Reaktionen*. Wirken in begrenzten Rkk. gleiche Moleküle zweier Körper aufeinander, so ist der Grenzwert häufig angenähert zwei Drittel. Dies ist der Fall bei der Zers. der Ä. durch W., resp. ihrer Bildung aus Säure u. A., der Umsetzung des grünen Chromchlorides mit Silbernitrat, von Bleiacetat mit Chlornatrium. Zur Deutung dieser Thatsache geht Vf. von der Annahme aus, daß in begrenzten Rkk. die Kraft F, welche die Teilung bestimmt, proportional ist der wirkenden M., in der Anzahl der Moleküle ausgedrückt, 1 u. n, u. einem Affinitätskoeffizienten, der dem Verhältnisse der beiden Teile entspricht, in die sich der eine der reagierenden Körper mit der Molekülzahl 1 zerlegt, $\frac{l}{1-l}$ u. $\frac{1-l}{l}$, wo l den Grenzzustand bezeichnet. Dann ergiebt sich:

$$F = \frac{Cn\,(1-l)}{l} = \frac{C'\,nl}{n-l},$$

und daraus das Verhältnis:

$$\frac{C}{C'} = \frac{l^2}{(1-l)(n-l)},$$

welches der OSTWALD'schen, aus den Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten Gleichgewichtsgleichung entspricht.

Sind gleiche Moleküle der beiden reagierenden Körper vorhanden, so ist:

$$\frac{C}{C'} = \frac{l^2}{(1-l)^2},\quad \frac{C(1-l)}{l} = F = \frac{C'l}{1-l},$$

und:

$$CC' = F^2.$$

Da l, der erreichte Grenzwert, in diesem Falle = $^2/_3$ ist, so ist $\frac{F}{C} = 2$, $\frac{F}{C'} = {}^1/_2$, also $\frac{C}{C'} = 4$, mithin $\frac{l}{1-l} = 2$, was wieder zu dem Werte $l = {}^2/_3$ führt.

HAUTEFEUILLE hat (**89**. II. 960) gefunden, daß bei Explosion eines Gemenges

von 2 Vol. H, 2 Vol. Cl, 1 Vol. O $^2/_3$ des Wasserstoffes an Chlor gebunden werden, bei 2H.4Cl.1O aller Wasserstoff an Chlor. Ist l der Bruchteil von 2 Vol. Chlor, der an Wasserstoff gebunden wird, so ist nach der Gleichung $F = C\,\frac{n(1-l)}{l}$ der Wert $\frac{F}{C} = 2$, wenn gleiche Volume H u. Cl zugegen sind, also $n = 1$ ist u. $l = {}^2/_3$; bei $n = 2$ führt $l = 1$ zu dem gleichen Werte von $\frac{F}{C}$. Eine ähnliche Bestätigung finden des Vf's. Formeln für die Rk. zwischen Chromchlorid u. Zinn in der Hitze, wo $^2/_3$ des Chlorids reduziert werden, u. in der Kälte, wo von dem entstandenen Chlorür sich $^2/_3$ mit dem Zinnchlorür zu Chromid u. Zinn umsetzen. Für die Ermittelung der unter den verschiedenen Bedingungen eintretenden Zahlenrelationen giebt Vf. eine graphische Darst. u. legt die analytischen Bedingungen dar, bei denen eine Rk. umkehrbar wird. (Msc. [4.] **4**. 1009—12. Barcelona. 20/6.) BODLÄNDER.

Domenico Mazzotto, *Kryohydrate der Salzgemische.* Die Arbeit enthält eine Unters. der Gefrierpunkte, welche die gesättigten Lsgg. der drei Sulfate, Chloride u. Nitrate des Kaliums, Natriums u. Ammoniums besitzen, also die Bestimmung der Temperaturen, bei denen sich die sogenannten Kryohydrate ausscheiden. Die Messung der Temperatur geschah mit Hilfe von Quecksilber- u. Alkoholthermometern, deren Angaben mittels eines vom Vf. neu konstruierten Luftthermometers kontrolliert wurden. Von den Versuchsresultaten, deren Einzelheiten für die Darstellung von Kältemischungen von Bedeutung sind, sei erwähnt, daſs die niedrigste Temperatur (—31,4°) sich bei den Gemischen von Chlornatrium u. Ammoniumnitrat oder Chlorammonium u. Natriumnitrat erzielen lieſs. Die Temperatur, bei der das Kryohydrat eines Gemisches zweier Salze sich ausschied, war stets niedriger als die den einzelnen Salzen entsprechende u. ungefähr gleich der Summe der Gefrierpunktsdepressionen der einzelnen Salze.

Bei Mischungen zweier Salze, die verschiedene Säure u. Basis besitzen, sind nur diejenigen fähig, eine gesättigte Lsg. zu bilden, welche dasjenige Salz enthalten, das von den vieren aus der Kombination der beiden Säuren u. Basen entstehenden unter den betreffenden Versuchsbedingungen am wenigsten löslich ist. Die anderen sind unbeständig, d. h. sie tauschen ihre Radikale beim Abkühlen. Die Gesetze über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit der Salze (NERNST, **89**. II. 677) findet Vf. bei seinen Unterss. bestätigt. (Rendiconti Reale Ist. Lombardo. 1890. [2.] **23**. 565 u. 633 nach NRd. **5**. 518—20. 13/10.) NERNST.

William Sutherland, *Eine neue periodische Eigenschaft der Elemente.* Diese Eigenschaft ist die „Schwingungsperiode der Moleküle fester Körper" beim F., zu deren Berechnung Vf. auf folgende Weise gelangen will. Die kinetische Energie der Moleküle beim F. beträgt MoT, wo M Molekulargewicht, o spezifische Wärme u. T die Schmelztemperatur bedeuten. Diese Gröſse ist gleich $^1/_2 Mv^2$, wo v die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle ist. Ferner soll der Ausdruck $aT\left(\frac{M}{A}\right)^{1/3}$, worin a den thermischen Ausdehnungskoeffizienten u. $\frac{M}{A}$ das Molekularvolum darstellt, die Amplitude der Molekularschwingungen, u. das Produkt dieser Gröſse u. der mittleren Geschwindigkeit die gesuchte Schwingungsperiode repräsentieren. In letzterem Ausdruck führt Vf. das DULONG-PETIT'sche Gesetz ein u. berechnet den Ausdehnungskoeffizienten der Metalle mit Hilfe einer empirischen Relation, nach welcher $aTM^{1/6}$ für die Metalle, bei denen a bekannt ist, annähernd konstant ist, nämlich zwischen 0,04 u. 0,05 liegt. (Sb, Bi, Sn ausgenommen). Die so gewonnenen Zahlen für die „Schwingungsperiode" werden dann in der üblichen Weise vom Standpunkte des periodischen Gesetzes aus diskutiert. (PMg. [5.] **30**. 318—23. Okt. Melbourne.) NERNST.

J. Trötsch, *Über den Einfluſs des Krystallwassers auf die elektrische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen.* Die Arbeit enthält eine groſse Anzahl von Messungen über das Leitungsvermögen wss. Lagg. von NaCl, KCl, $KClO_3$, KNO_3, NH_4Cl, K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, welche nach der KOHLRAUSCH'schen Methode ausgeführt sind. Die Beobachtungen erstrecken sich bei den meisten Salzen auf ein Temperaturintervall von 10—80° u. beziehen sich auf Lagg. wechselnder, aber vorwiegend recht beträchtlicher Konzentration. Soweit sich die gewonnenen Zahlen mit den älteren Angaben von KOHLRAUSCH vergleichen lassen, findet sich befriedigende Übereinstimmung. Das Leitungsvermögen ändert sich bei den verschiedenen Lagg. in sehr charakteristischer Weise mit der Temperatur, u. von der Annahme ausgehend, daſs jenes von dem Krystallwassergehalte der Salze beeinfluſst werde, gelangt Vf. zu einigen Schluſsfolgerungen über die Abspaltung des Krystallw. bei höherer Temperatur u. mit abnehmender Konzentration. Salze, welche wasserfrei in ihren Lagg. enthalten sind, haben hiernach Temperaturkoeffizienten, die mit Erhöhung der Temperatur immer anwachsen oder von einer bestimmten Stelle an konstant bleiben. Salze hingegen, welche als Hydrate in ihren Lagg. vorkommen, zeigen zwar beim Erwärmen anfangs ein beschleunigtes Anwachsen der Leitfähigkeit, die Temperaturkoeffizienten aber beginnen zu sinken, sobald mit zunehmender Temperatur die Wassermoleküle von den Salzmolekülen sich abspalten, so daſs die Kurve der Leitfähigkeit einen Wendepunkt erhält. (Diese Schluſsfolgerungen jedoch erscheinen dem Ref. in keiner Weise bindend in Anbetracht des Umstandes, daſs wir nicht im Besitze eines Mittels zur Entscheidung der Frage sind, ob ein Salz in Lag. sich hydratisiert u. in welchem Grade.) (W. **41**. 259—87. Okt. Nürnberg.) NERNST.

F. Stohmann und **H. Langbein**, *Kalorimetrische Untersuchungen. XXII. Fette und Fettsäuren.* In einer früheren Abhandlung haben Vff. gezeigt, daſs die verschiedenen Tierfette gleichen Wärmewert besitzen. Die damalige Untersuchung war durch Verbrennen mit Kaliumchlorat ausgeführt. Da die Richtigkeit dieser Methode angezweifelt wird, so haben Verff. ihre früheren Resultate einer Kontrolle durch Verbrennung der betreffenden Körper in der Bombe unterworfen u. lassen nun zunächst die auf tierische Fette, einige Fettsäuren u. Glycerin bezüglichen Ergebnisse folgen, indem sie sich die Veröffentlichung der auf Kohlehydrate und andere Verbindungen bezüglichen Resultate vorbehalten. In der folgenden Tabelle giebt die erste Zahlenreihe die Wärmewerte pro Gramm Substanz in cal., die zweite pro Mol. Substanz in Cal. an:

Nierenfett vom Schweine	9464,2	99,79	Nierenfett vom Ochsen .	9484,6	100,00
Dasselbe	9483,1	99,99	Darmfett vom Schafe .	9494,8	100,11
Darmfett vom Schweine	9483,3	99,99	Nierenfett vom Schafe .	9492,4	100,08
Darmfett vom Ochsen .	9486,8	100,02			

Durchschnittlich für konstantes Vol. 9484,5. Zur Reduktion auf konstanten Druck nehmen Vff. die von SCHULZE u. REINECKE aufgestellte empirische Formel $C_{18}H_{34}O_2$ an. Hiernach erhöht sich der Wärmewert pro Gramm um 15,5 cal. Es ist also der Wärmewert der Gewebsfette für konstanten Druck = 9484,5 + 15,5 = 9500 cal. Bei Anwendung der Kaliumchloratmethode hatten Vff. früher im Durchschnitt 9365 cal. gefunden. Für Butter ergab sich für konst. Vol. 9215,8 cal. und für konst. Druck 9231,3 cal., früher 9192 cal.

Um die Veränderungen der Fette bei längerer Aufbewahrung (Ranzigwerden) zu studieren, benutzten Vff. die von ihnen früher angewandten Proben, die nun 10 Jahre lang, trocken, in verschlossenen Flaschen aufbewahrt standen. Die Resultate in Grammkalorien waren folgende:

Schweinefett	8559,9	Butter	9212,5
Dasselbe	8571,0	Entenfett	9484,5
Mittel	8565,4	Dasselbe	9478,1
Ochsenfett	8778,9	Mittel	9481,3
Dasselbe	8742,7	Gänsefett	9367,1
Mittel	8760,8	Dasselbe	9368,5
Schaffett	8980,4	Mittel	9367,8
Dasselbe	8998,3		
Mittel	8989,3		

Die gröfste Veränderung hat der Wärmewert des Schweinefettes erfahren, während derselbe beim Entenfett und bei der Butter fast unverändert geblieben ist. Parallel mit der Verringerung der Wärmewerte geht die Vermehrung des Gehaltes an freier Säure, u. es liegt die Vermutung nahe, dafs die erhebliche Verringerung des Wärmewertes der ranzigen Fette auf die Bildung von Oxysäuren zurückzuführen sei. Eine Prüfung des am meisten veränderten Schweinefettes nach dem von BENEDICT angegebenen Verfahren bestätigte die Richtigkeit dieser Vermutung, dagegen können Vff. die Beobachtung von GRÖGER (**89**. I. 507), nach welcher beim Ranzigwerden der Fette höhere Glieder der Oxalsäurereihe entstehen, nicht bestätigen.

Für *Erucasäure*, $C_{22}H_{42}O_2$ wurde gefunden 3291,7 cal. für konst. Vol., 3297,2 für konst. Druck, Bildungswärme 219,8; *Brassidinsäure* 3284,6 für konst. Vol., 3290,1 für konst. Druck, Bildungswärme 226,9. *Dierucin*, $C_3H_5.OH.(OC_{22}H_{41}O)_2$ 6968,2 für konst. Vol., 6979,5 für konst. Druck, Bildungswärme 474,5; *Dibrassidin*, 6942,4 für konst. Vol., 6953,7 für konst. Druck, Bildungswärme 500,3. *Trierucin*, $C_3H_5(OC_{22}H_{41}O)_3$, 10248,6 für konst. Vol., 10265,5 für konst. Druck, Bildungswärme 636,5; *Tribrassidin* 10219,1 für konst. Vol., 10236,0 für konst. Druck, Bildungswärme 682,9.

Für die drei Reihen der hier in Betracht kommenden Isomeren erhält man folgende Beziehungen:

	F.		
Erucasäure	34°	3297,3 Cal.	7,2 Cal.
Brassidinsäure	60°	3290,1 „	
Dierucin	47°	6979,5 „	25,8 „
Dibrassidin	67°	6953,7 „	
Trierucin	31°	10265,5 „	29,5 „
Tribrassidin	57°	10236,0 „	

Die Brassidinverbb. haben daher ausnahmslos einen weit höheren F. als die Erucinverbb., dagegen ist ihr Wärmewert ebenso ausnahmslos tiefer als der der Erucinverbb., oder die Bildung der Brassidinverbb. aus den Erucinverbb. ist exotherm. Dieselben thermischen Verhältnisse zeigen sich in der Fumar- u. Maleïnsäurereihe. Überall ist daher der Übergang aus der labilen in die stabilere Form mit einem Freiwerden von Wärme verbunden.

Für *Laurinsäure*, $C_{12}H_{24}O_2$ wurde erhalten 1768,9 für konst. Vol., 1771,8 für konst. Druck, Bildungswärme 184,2; *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$ 2082,4 für konst Vol., 2085,9 für konst. Druck, Bildungswärme 196,1. *Trilaurin*, $C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)_3$, 5697,4 für konst. Vol., 5707,0 für konst. Druck, Bildungswärme 512,0. *Trimyristin*, $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$, 6639,7 für konst. Vol., 6650,5 für konst. Druck, Bildungswärme 546,5.

Glycerin, $C_3H_8O_3$ 396,8 für konst. Vol. 397,1 für konst. Druck, Bildungswärme 160,9. Die Bildung der folgenden Glyceride erfolgt exotherm: I. Dierucin aus Erucasäure u. Glycerin, II. Trierucin aus Erucasäure u. Dierucin, III. Dibrassidin aus

Brassidinsäure u. Glycerin, IV. Tribrassidin aus Brassidinsäure u. Dibrassidin, V. Trilaurin aus Laurinsäure u. VI. Trimyristin aus Myristinsäure u. Glycerin:

I.	$C_3H_8O_3$ + $2C_{22}H_{42}O_2$ =	$C_{47}H_{88}O_5$ + $2H_2O$	+ 12,0	Cal.
	397,1	3297,2 × 2	6979,5	
II.	$C_{47}H_{88}O_5$ + $C_{22}H_{42}O_2$ =	$C_{69}H_{126}O_6$ + H_2O	+ 11,5	„
	6979,5	3297,2	10265,5	
III.	$C_3H_8O_3$ + $2C_{22}H_{42}O_2$ =	$C_{47}H_{88}O_5$ + $2H_2O$	+ 23,6	„
	397,1	3290,1 × 2	6953,7	
IV.	$C_{47}H_{88}O_5$ + $C_{22}H_{42}O_2$ =	$C_{69}H_{126}O_6$ + H_2O	+ 7,8	„
	6953,7	3290,1	10236,0	
V.	$C_3H_8O_3$ + $3C_{12}H_{24}O_2$ =	$C_{39}H_{74}O_6$ + $3H_2O$	+ 8,2	„
	397,1	1772,7 × 3	5707,0	
VI.	$C_3H_8O_3$ + $3C_{14}H_{28}O_2$ =	$C_{45}H_{86}O_6$ + $3H_2O$	+ 4,3	„
	397,1	2085,9 × 3	6650,5	

Die folgende Tabelle zeigt noch die Wärmewerte von:

	konst. Vol.	konst. Druck	Bildungswärme
Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$	3332,5	3338,3	247,7
Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$	3249,9	3255,1	192,9
Dioxybehensäure, $C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$.	3230,6	3235,5	350,5

Die Methoden der Darst. aller in dieser Arbeit angeführten Verbb., sowie die Prüfung auf deren Reinheit müssen wir hier übergehen. (Jpr. [2.] **42**. 361—82. 10/9. [August] Leipzig.) SACHSSE.

Organische Chemie.

Berthelot, *Kondensation von Acetylen durch das Effluvium.* Das auf diese Weise gewonnene Prod. absorbiert beträchtliche Mengen von Sauerstoff, mehr als ein Viertel seines Gewichtes, und läfst sich leicht von den Glaswänden des Apparates in Form gelber Häutchen abziehen. In einer Flasche aufbewahrt, fährt die Substanz fort, sich freiwillig zu verändern, und setzt in dem oberen Teile des Gefäfses eine Verb. ab, die sich offenbar aus nach u. nach sich entwickelnden Gasen bildet. Bei trockner Dest. tritt explosionsartige, offenbar exothermische Zers. ein, es bleibt Kohle zurück, und es bildet sich viel W., vermischt mit Essigsäure, anderen Säuren und überhaupt Prodd., die nach ihrem karamelartigen Geruch an die Zersetzungsprodd. von Zucker oder Weinsäure erinnern. Weder Benzol noch Furfurol wurde beobachtet. Dest. mit Natronkalk gab im wesentlichen Aceton. Diese Beobachtungen zeigen, dafs die mittels des Effluviums bewirkte Kondensation des Acetylens einen ganz anderen Charakter hat als die durch Wärme von 400—500°. Die pyrogene Polymerisation des Acetylens führt hauptsächlich zu Benzol, ist aber mit einem beträchtlichen Energieverluste (+171 Cal.) verbunden, woraus sich die grofse Stabilität des Prod. erklärt. Die in der Kälte unter dem Einflusse des Effluviums erhaltenen Prodd. halten dagegen, wie ihre explosive, d. h. exothermische Natur beweist, eine viel gröfsere Menge ihrer Zersetzungsenergie zurück und sind viel weniger beständig. (Cr. **111**. 471—72. [29/9.*].) SACHSSE.

H. Malbot, *Wirkung von Isopropyljodid auf gleichmolekulare Mengen wässerigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur.* Während eines Sommers blieb reines Isopropyljodid mit konz. wss. NH_3 in zugeschmolzenenen Glasröhren stehen; dabei verwandelte es sich vollständig in das Jodhydrat des *Monoisopropylamins*, von welcher Base das Platindoppelsalz dargestellt wurde. (BPar. [3.] **4**. 340—41.) BODLÄNDER.

L. Scholvien, *Verhalten des Äthers gegen Schwefelsäure und Entfernung desselben aus Bromäthyl.* Über dieses Verhalten finden sich in den Lehrbüchern un-

klare oder einander widersprechende Angaben. Vf. gelangt zu folgenden Resultaten. Ä. l. sich leicht und unter starker Erhitzung in konz. Schwefelsäure, es findet aber weder sofort, noch nach langem Stehen chemische Verb., also Bildung von Äthylschwefelsäure oder Schwefelsäurediäthylester statt. Der Ä. läfst sich durch Verdünnen mit W. unverändert wieder abscheiden. Bei lange andauerndem Erhitzen auf 100° (ca. 30 Stunden) einer Mischung von Ä. u. Schwefelsäure entsteht viel Äthylschwefelsäure und wenig Schwefelsäurediäthylester, bei stärkerem Erhitzen tritt Zers. ein in schweflige Säure, Äthylen und W. Was die Entfernung des Ä. aus Bromäthyl anlangt, so vollzieht sich dieselbe sehr einfach. Ä. ist ein steter Begleiter des aus einem Bromsalz und Ätherschwefelsäure dargestellten Bromäthyls u. zwar in Mengen von 7—9%. Eine Trennung durch Fraktionieren ist bei dem so wenig verschiedenen K. beider Fll. unmöglich. Nach dem der Firma RIEDEL erteilten Patente giebt man das ätherhaltige Rohbromäthyl in ein kupfernes, mit Rückfluſskühler und Rührwerk versehenes Gefäſs u. läfst unter Umrühren langsam etwas mehr wie das gleiche Gewicht konz. Schwefelsäure zufliefsen. (ApZ. **5**. 607—8. 1/10.) SACHSSE.

Prud'homme, *Reaktionen des Ferricyankaliums.* Ferricyankalium ist an sich kein Oxydationsmittel, sondern wirkt erst als solches bei Einw. anderer Körper auf dasselbe. Es zers. sich beim Kochen in wss. Lsg. teilweise in Ferrocyankalium und macht O aus dem W. frei. Seit MERCER's Vorgange ist das Ferricyankalium vielfach beim Enlevagedruck auf Küpenblau angewendet worden. Die oxydierende Wirkung tritt beim Passieren durch Natronlauge hervor; nach ALBERT SCHEURER's Miteilungen an den Verf. soll die Temperatur bei der erwähnten Passage so niedrig wie möglich sein. Der Enlevagedruck verläuft am glattesten u. reinsten bei 0°. Mit Rücksicht auf die praktische Wichtigkeit des Salzes hat Vf. die Einw. verschiedener Agentien auf dasselbe studiert. 1. *Einwirkung von Metallen u. Metalloxyden.* Metalle rufen bei Einw. auf sd. Ferricyankaliumlsg. im allgemeinen keine oxydierende Wirkung hervor. Cu liefert $K_2Cu(FeCy_6)$ und K_4FeCy_6; $Cu(OH)_2$ wirkt ebenfalls ein und zwar unter Erzeugung von oxydierender Wirkung; $Pb(OH)_2$ wird im Sinne der Gleichung:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2Pb(OH)_2 = K_4FeCy_6 + K_2Pb(FeCy_6) + PbO_2 + 2H_2O$$

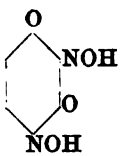
zu PbO_2 oxydiert, gefälltes Pb-Carbonat reagiert nach BLÖSCH in analoger Weise.

2. *Einwirkung von $Pb(NO_3)_2$.* RAMMELSBERG erhielt durch fraktionierte Krystallisation zuerst ein Salz $3PbCy_2 + Fe_2Cy_{12} + Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$, sodann das WYROUBOFF'sche Pb-K-Ferrocyanürdoppelsalz und schliefslich Ferrocyankalium. In der Kälte wirkt $Pb(NO_3)_2$ nur langsam ein unter Bildung eines grünlichen Nd., welcher Indigo in der Kälte schon entfärbt u. zwar am besten bei Anwendung grofsen Überschusses an Ferricyankalium. 3. *Einwirkung von $KClO_3$* Verf. hat gefunden, dafs nicht, wie JEANMAIRE behauptet, zunächst Ferrocyankalium, Chlorsäure u. O entstehen u. in zweiter Phase erst Ferricyankalium unter Reduktion des $KClO_3$ zu KCl zurückgebildet werde, sondern dafs beide Rkk. gleichzeitig verlaufen. Indigo wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von der Mischung entfärbt. 4. *Einwirkung von Chromaten.* $K_2Cr_2O_7$ entfärbt nicht, K_2CrO_4 dagegen sehr energisch: $K_6Fe_2Cy_{12} + 2K_2CrO_4 = 2K_4FeCy + K_2Cr_2O_7 + O$. Ferricyankalium wird demnach ohne Ggw. von Alkalien u. ohne oxydierende Wirkung durch Metalle in Ferrocyankalium übergeführt, ferner nicht allein durch Reduktions-, sondern auch durch Oxydationsmittel (Na_2CrO_4), und schliefslich kann Ferricyankalium in neutraler Lsg. energisch oxydierend wirken, ohne sich in Ferrocyankalium zu verwandeln ($KClO_3$).

Nitroprussside. Alkalinitrit wandelt bekanntlich Ferricyankalium in sd. Lsg. teilweise in Nitroprussid um; der bei dieser Rk. frei werdende O entfärbt mit Indigo gefärbte Gewebe ungemein rasch. Eine sehr konz. Lsg. von Nitroprussidsalz erhält man nach dem Vf., wenn man eine Lsg von 34,5 g $NaNO_2$, in 150 g W. u. 120 g Disulfitlsg. von 37° Bé. mit einer Lsg. von 82 g Ferricyankalium in 250 g W. bis zum Aufhören der Gasentwickelung zum Sieden erhitzt und darauf noch 120 g Di-

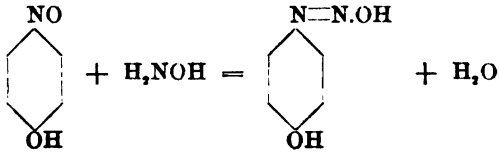
sulfitlsg. von 37° Bé hinzugiebt. Beim Erkalten der tiefdunkelroten Lsg. scheiden sich Krystalle aus, welche sich in sd. W. in Preußisch Blau und H_2SO_4 zers. Die Verb. ist vermutlich identisch mit der beim Lösen von Preußisch Blau in konz. H_2SO_4 erhaltenen. Noch größere Ausbeute an Nitroprussidsalz erhält man beim Sd. einer Mischung von 34,5 g $NaNO_2$, 15 g $Na_2S_2O_3$, 41 g Ferricyankalium u. 400 g W. und Versetzen der erkalteten Lsg. mit 120 g Disulfit von 37° Bé. Gleichzeitig entsteht ein brauner, in konz. HCl l. Nd. Vf. hat gefunden, daß *Natriumpolysulfid* mit Nitroprussidsalz eine prachtvoll dichroitische Lsg. giebt: bei durchfallendem Licht purpurrot, bei auffallendem Licht blau. (Msc. [4.] 4. II. 899—902.) Heffelmann.

F. Kehrmann und **Josef Messinger**, *Über die Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Nitrosophenole.* Das eigentümliche Verhalten, welches eine alkal. Lsg. von Nitrosophenol gegenüber Hydroxylamin zeigte, veranlaßte Verff., das Verhalten der Diketonmonoxime gegen alkal. Hydroxylamin zu studieren, wobei bis jetzt folgende Resultate erhalten wurden. 1. Alle o-Diketonmonoxime werden durch alkal. Hydroxylamin glatt oximiert. Vermischt man eine Lsg. von käuflichem Nitroso-β-naphtol in sd. Natronlauge nach dem Abkühlen mit kalter, stark alkal. Hydroxylaminsalzlsg. (2—3 Mol.), so läßt sich aus der gelblich braun gewordenen Lsg. das β-Naphtochinondioxim (F. 180—181°, identisch mit dem aus saurer Lsg. erhaltenen Prod.) mittels verd. H_2SO_4 ausscheiden. Das β-Naphtochinondioxim geht beim Erwärmen der alkal. Lsg. quantitativ in das zugehörige Anhydrid über u. wird leicht zu o-Naphtylendiamin reduziert, so daß letzteres auf diesem Wege leicht in größeren Mengen erhalten werden kann. In gleicher Weise entsteht mittels alkal. Hydroxylaminlsg. aus Dinitrosoresorcin (ein binäres o-Nitrosophenol):

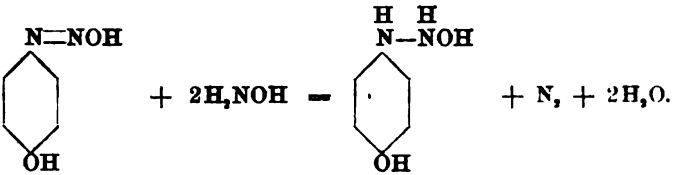


das *Dichinoyltetroxim* (87. 928). Letzteres läßt sich ohne weitere Reinigung zur Darst. des benachbarten Tetramidobenzols verwenden. Dinitrosoorcin giebt mit alkal. Hydroxylamin das Tetroxim des Toluols.

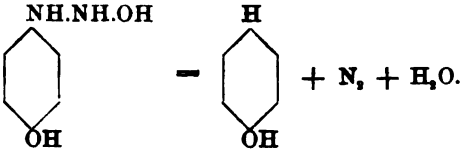
2. Die p-Chinonmonoxime zeigen ein ganz abweichendes, eigentümliches Verhalten, indem Nitrosophenol, die Nitrosokresole, Nitrosothymol und dessen Bromderivate mit alkal. Hydroxylamin (3 Mol.) unter Stickstoffentwickelung farblose, undeutlich krystallinische Substanzen liefern, welche nach dem Ansäuern der alkal. Lsgg. mit verd. Essigsäure zunächst fast farblos ausfallen, sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen mit W. oder Säuren in Phenole, Stickstoff, W. und harzartige Prodd. zersetzen, welch' letztere wohl durch Nebenreaktionen gebildet werden. Die als Zersetzungsprod. auftretenden Phenole (Hauptprod.) waren bei Nitrosophenol *Phenol*, bei Nitrosothymol *Thymol*, bei Bromnitrosothymol *Monobromthymol*. Der mittels Thymol erhaltene weiße Körper giebt, sofort in verd. Natronlauge gelöst, bei Zusatz eines Phenols (z. B. Phenol, Kresol, α-Naphtol, nicht dagegen β-Naphtol), bei Luftzutritt eine blaue Lsg., aus welcher sich bei hinreichender Konzentration kupferglänzende Massen (l. in W., durch NaCl aussalzbar) ausscheiden. Die blaue Lsg. färbt sich mit Mineralsäuren fuchsinrot und wird mit Lauge wieder blau. Die rote Lsg. wird schon in der Kälte, momentan beim Kochen entfärbt u. wird dann mit Lauge nicht mehr blau; die blaue Verb. scheint sonach ein Natronsalz der roten zu sein. Die p-Chinonoxime reagieren möglicherweise als wahre Nitrosophenole, zunächst Diazophenole:



liefernd, welche durch zwei weitere Mol. Hydroxylamin zu Hydrodiazophenolen (obige weiſse unbeständige Körper) reduziert werden:



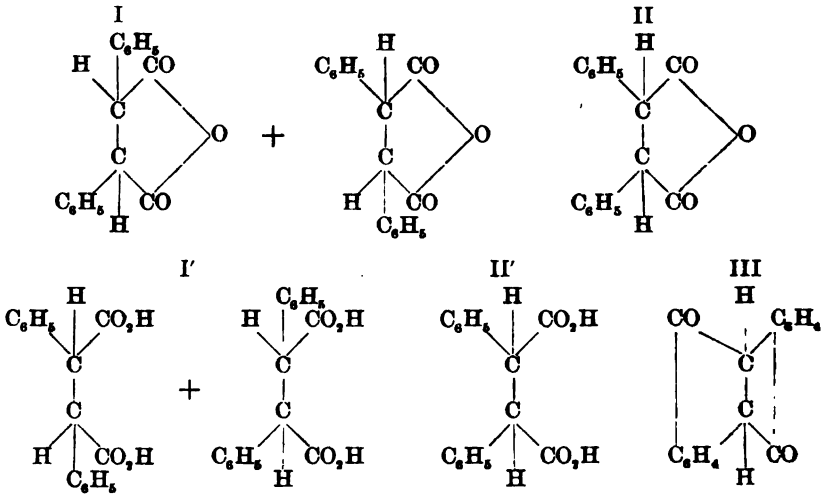
Letztere zersetzen sich dann mit W. oder verd. Säuren im wesentlichen nach der Gleichung:



(B. **23**. 2815—20. 15/9. [15/8.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Richard Anschütz u. **Paul Bendix**, *Über die beiden Diphenylbernsteinsäuren.* Die Auffassung der Maleïnsäure als das der Fumarsäure entsprechende γ-Dioxy-γ-lakton erklärt nach Vff.n die Umwandlungen der beiden Säuren am zufriedenstellendsten u. spricht für dieselbe wesentlich, daſs beide Säuren dasselbe Anhydrid bilden. Ob letzteres auch bei den beiden Diphenylbernsteinsäuren der Fall ist, unterwarfen Vff. einer genauen Unters. Das Ausgangsmaterial, das *Diphenylmaleïnsäureanhydrid* (K. 236° bei 15 mm, hellgelbe, wenig durchsichtige, rhombische, säulenförmige Krystalle, ll. in Chlf., Bzl., wl. in k. A. u. Ä.), wurde nach C. L. REIMER's Vorschrift (B. **14**. 1797) dargestellt. Dasselbe über *Diphenylmaleïnamil*, $C_{22}H_{15}NO_2$ (K. 293° bei 14 mm, F. 174—175°, Nadeln aus Chlf. u. A., erhalten durch Erhitzen des Anhydrids mit Anilin auf 120°), in Diphenylfumarsäure überzuführen, gelang nicht. Beide Diphenylbernsteinsäuren werden bei der Reduktion von Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit 3%ig. Natriumamalgam in schwach alkal. Lsg. gebildet u. mittels der Bariumsalze getrennt. 1. *α-Diphenylbernsteinsaures Barium*, $C_{16}H_{22}O_4Ba + 2H_2O$; zur Lsg. von 1 g Salz bei 17—18° 312 ccm W. nötig. 2. *β-Diphenylbernsteinsaures Barium*, $C_{16}H_{12}O_4Ba + 7H_2O$; zur Lsg. von 1 g Salz 4,742 g W. nötig. 3. Die aus den Silbersalzen der Formel $C_{16}H_{14}O_4Ag_2$ (weiſse Ndd.) mittels Äthyljodid erhaltenen *Diäthyläther* schm. bei 84° (α-Verb.) u. 140—141° (β-Verb.). Die Unters. der aus den Diphenylbernsteinsäuren gewonnenen Anhydride ergab, daſs es zwei isomere Diphenylbernsteinsäurenanhydride giebt, indem u. a. das aus der α-Säure mittels Acetylchlorid erhaltene *Anhydrid* $C_{16}H_{12}O_3$ (F. 115—116°, K. 240° bei 15 mm, farblose, rhombische, tafelförmige Krystalle, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., fast unl. in PAe.), nach dem Kochen mit W. ein Gemenge von ca. 96% α-Diphenylbernsteinsäure und ca. 4% β-Säure liefert, während das aus der β-Säure mittels Acetylchlorid gewonnene *Anhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$ (F. und die übrigen physikalischen Eigenschaften von der α-Verb. nicht wesentlich verschieden), nach dem Kochen mit W. etwa 25% β-Säure und 75% α-Säure ergab. Aus Acetylchlorid und β-saurem Barium erhaltenes Prod. erwies sich ebenfalls als Anhydridgemenge, welches 32,9% α-Säure und 65,0% β-Säure lieferte. Das durch Dest. der Säuren erhaltene, scheinbar identische Anhydrid ergab beim Kochen mit W. ca. 90% α-Säure und 10% β-Säure. Die α-Säure geht bei 190—193° (unter 13 mm Druck) rasch teils in β-Säure, teils in Anhydrid über, aus welchem mittels W. neben etwas β-Säure hauptsächlich α-Säure zurückgewonnen wird. Bei niedrigeren Temperaturen (150—185°) erfolgt diese Umwandlung langsamer, bei 130° wurde ein Wasserlust nicht mehr beobachtet, bei 100° konnte noch etwas

β-Säure gefunden werden. Da die β-Säure bei 185° noch keinen Gewichtsverlust erleidet, so entstehen β-Säure und Anhydrid aus der α-Säure direkt nebeneinander. Beim Erhitzen (165—200°) mit W. werden 30% der α-Säure in β-Säure umgewandelt. Beim Erhitzen (120—130°, 40 Stunden, zugeschm. Rohr) wird α-Anhydrid teilweise in das β-Anhydrid verwandelt. Beide Anhydride lieferten beim Erhitzen mit Anilin dasselbe *Diphenylsuccinanil*, $C_{22}H_{17}NO_2$ (F. 230—231°, farblose Nadeln aus Eg.), aus welchem die *Diphenylsuccinanilsäure*, $C_{22}H_{19}NO_3$ (F. 220°, farblose, seidenglänzende Nadeln aus verd. A.), erhalten wurde. Das stets gemeinsame Entstehen beider Anhydride, verbunden mit der sehr grofsen Ähnlichkeit derselben, liefsen eine vollständige Trennung derselben nicht gelingen u. liegen in dieser Hinsicht die Verhältnisse bei den Dimethylbernsteinsäuren weit günstiger. In beiden Fällen spricht die Existenz zweier verschiedener Anhydride gegen die Annahme der einen Säure als das Dioxylakton der entsprechenden anderen. Am nächsten liegt der Vergleich mit den inaktiven Dioxybernsteinsäuren der Traubensäure und der inaktiven Weinsäure, so dafs entsprechend der ersteren die eine Diphenylbernsteinsäure aus zwei optisch aktiven Isomeren zusammengesetzt u. die andere, entsprechend der inaktiven Weinsäure, nicht spaltbar wäre. Gegen diese Annahme spricht, dafs bei der Red. des Diphenylmaleïnsäureanhydrids beide Isomere, die α- u. die β-Diphenylbernsteinsäure, gebildet werden. Die intermediäre Bildung einer lückenhaften Verb. erscheint nicht wahrscheinlich, da hierbei keine Körper von doppelter Kohlenstoffatomzahl auftreten. Nach der WISLICENUS'schen Theorie kommt dem α-Anhydrid, als der stabileren Modifikation, die Formel I zu und wird demnach aus gleichen Teilen links- u. rechtsdrehender Säure zusammengesetzt sein. Das β-Anhydrid hat dann die Formel II, die entsprechenden Säuren die Formeln I′ u. II′ (erste Lagen). Durch Drehung kann nur die α-Säure in eine Lage kommen, dafs sich je eine COOH-Gruppe einer C_6H_5-Gruppe gegenüber befindet, in welcher Stellung die Diphenylsuccindonbildung (III) am leichtesten erfolgen sollte, was aber nach den Versuchen leichter und glatter bei der β-Säure herbeigeführt wird.



Es scheint daher bei den Diphenylbernsteinsäuren wie bei den Hydrobenzoïnen zu sein, von welchen ZINCKE (A. **198**. 201) sagt, dafs die Annahme asymmetrischer Kohlenstoffe wohl zur Erklärung der Existenz der beiden Isomeren, nicht aber des eigentümlichen Verhaltens derselben genügt. (A. **259**. 61—100. 25/7. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

K. Heumann, *Neue Synthese des Indigos.* Das Phenylglykokoll, $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$ (aus Anilin u. Monochloressigsäure leicht darzustellen), zeigt hinsichtlich der Atomgruppierung eine gewisse Ähnlichkeit mit Körpern der Indigogruppe. In der That gelingt die Überführung desselben in Indigo in folgender Weise: 1 Tl. Phenylglykokoll wird mit etwa 2 Tln. Natron oder Kali erhitzt, worauf sich die M. bei ungefähr 260° unter Aufschäumen dunkelorange färbt. Nach dem Erkalten löst man das erstarrte Prod. in W. u. leitet Luft durch die Lsg. Sofort scheidet sich reines Indigoblau aus. Fand die Auflösung bei vollkommenem Luftabschluſs statt, so entsteht eine gelbe Küpe. Statt durch Luftzutritt kann die Indigobildung auch durch Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure bewirkt werden. Verf. hat dieses Verfahren zur Patentierung eingereicht und dasselbe, sowie andere verwandte Verfahren, die gleichfalls zum Patent angemeldet sind, an die badische Anilin- u. Sodafabrik übertragen. (ChZ. **14**. 1367. 8/10.) SACHSSE.

Eugen Lellmann u. **Hans Pekrun**, *Über einige Benzylderivate des Piperidins, Tetrahydrochinolins und Pyridins, sowie über eine neue Bildungsweise der Benzylenimide.* Es werden folgende Benzylderivate beschrieben: 1. p-Nitrobenzylpiperidin, $NO_2.C_6H_4.CH_2NC_5H_{10}$ (F. 34°, durchsichtige, bernsteingelbe Tafeln aus PAe., wl. in W., ll. in A., Ä. etc.), erhalten durch Eintragen von p-Nitrobenzylchlorid (alkohol. Lsg.) in Piperidin (alkoh. Lsg.) in lebhafter Rk. — Derivate: a) HCl-Salz (F. 236°, hellbraune Prismen aus h. absol. A.); b) Platindoppelsalz, $(NO_2.C_6H_4CH_2NC_5H_{10}.HCl)_2PtCl_4$, gelb, amorph. — 2. *p-Amidobenzylpiperidin*, $NH_2.C_6H_4CH_2NC_5H_{10}$ (F. 87°, asbestartige weiſse Nadeln aus Lg.), erhalten aus der p-Nitroverb. (F. 34°) durch Reduktion mit Zinn und HCl; liefert diazotiert mit Dimethylanilin *Dimethylanilinazobenzylpiperidin*, $(CH_3)_2NC_6H_4NNC_6H_4CH_2NC_5H_{10}$ (F. 109°, goldgelbe Nädelchen), dessen HCl-Salz in wss. Lsg. Seide und Wolle gelb färbt. 3. p-Amidochlorbenzylpiperidin, $NH_2.C_6H_3Cl.CH_2.NC_5H_{10}$ (F. 76—76,5°, weiſse Nadeln aus Lg.), erhalten aus der Mutterlauge der p-Amidoverb. (F. 87° s. o.) nach vorheriger Überführung in das Chlorhydrat. 4. o-Nitrobenzylpiperidin, $NO_2.C_6H_4CH_2NC_5H_{10}$, ein dickes gelbes Öl, analog der p-Verb. erhalten. 5. *o-Amidobenzylpiperidin*, $NH_2C_6H_4CH_2.NC_5H_{10}$ (F. 82,5°, durchsichtige, fast farblose rhombische Tafeln, ll. in A., h. Lg., Bzl. etc.), erhalten durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb. 6. m-Nitrobenzylpiperidin, $NO_2.C_6H_4CH_2.NC_5H_{10}$ (Öl), erhalten aus m-Nitrobenzylchlorid und Piperidin. 7. *m-Amidobenzylpiperidin*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10}$ (F. 112°, weiſse Nädelchen aus PAe.), erhalten durch Red. der m-Nitroverb. 8. p-Nitrobenzyltetrahydrochinolin, $NO_2C_6H_4.CH_2.NC_9H_{10}$ (F. 102°, hellrote gestreifte Säulen aus A. oder Ä.), erhalten durch Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) mit Tetrahydrochinolin (2 Mol.). 9. o-Nitrobenzyltetrahydrochinolin, $NO_2.C_6H_4CH_2NC_9H_{10}$ (F. 111°, braunrote Tafeln). 10. m-Nitrobenzyltetrahydrochinolin, $NO_2C_6H_4CH_2NC_9H_{10}$ (F. 99°, feurigrote Prismen aus Weingeist, wl. in Ä., Chlf. etc.). — Alle drei Nitrobenzyltetrahydrochinoline sind schwache Basen, liefern die KÖNIG'sche Rk. der Tetrahydrochinoline, werden durch Zinn u. HCl zu Amidoverbb. reduziert, von welchen nur das *m-Amidoderivat*, $NH_2.C_6H_4CH_2NC_9H_{10}$ (F. 82°, schwach bräunliche Nadeln aus A.), krystallisiert. — 11. p-Nitrobenzylpyridinchlorid, $NO_2C_6H_4CH_2.NClC_5H_5$ (F. ca. 103°, gelbe Prismen, ll. in W., A., wl. in Ä., Lg.), erhalten durch Erwärmen von p-Nitrobenzylchlorid mit Pyridin. 12. p-Amidobenzylpyridinchloridchlorhydrat, $HCl.NH_2C_6H_4CH_2NClC_5H_5$ (F. 183—185°, Zers. bei 200—202°, gelbliche Krystallmasse), erhalten bei der Red. des p-Nitroderivates; wird beim Erhitzen auf 210—220° in Pyridinchlorhydrat und *p-Benzylenimid*, $C_6H_4<\overset{NH}{\underset{CH_2}{|}}$ (F. 168—178°, gelbes Pulver, die Löslichkeit in Mineralsäuren mit der Zunahme der Konzentration derselben abnehmend), gespalten. 13. o-Nitrobenzylpyridinchlorid, $NO_2C_6H_4CH_2NClC_5H_5$ (F. ca. 76°, weingelbe Prismen aus A. und Ä.). 14. o-Amidobenzylpyridinchloridchlorhydrat (F. 169°, Zers. bei 210°),

liefert beim Erhitzen *o-Benzylenimid* (F. über 290°, rotbraunes Pulver, verhält sich gegen Säuren wie das p-Derivat). 15. m-Nitrobenzylpyridinchlorid (F. gegen 70 bis 100°, gelbliche Nadeln). 16. m-Amidobenzylpyridinchloridchlorhydrat (F. gegen 220°, Zersetzung bei 225°, weifses Pulver), liefert beim Erhitzen (230°) *m-Benzylenimid*, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}$ (F. 120—145°, gelbes, amorphes Pulver. Löslichkeit wie bei der p-Verb.). Alle drei Benzylenimide waren etwas chlorhaltig und sind ohne Zweifel Gemische polymerer Verbindungen (A. **259**. 40—61. 25/7. [19/5.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

S. Gabriel u. **Robert Jansen**, *Zur Kenntnis der Chinazoline.* 1. o-Nitrobenzylbenzamid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COC_6H_5$ (F. 110—112°, farblose Nadeln aus h. A., erhalten aus o-Nitrobenzylaminchlorhydrat, wss. Natriumhydrat und Benzylchlorid, wird in alkohol. Lsg. durch Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu *o-Amidobenzylbenzamid*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.CO.C_6H_5$ (F. 108—190°, Nadeln aus sd. Bzl,) reduziert. Letzteres zerfällt bei der Destillation in *Phenylchinazolin*, $C_{14}H_{10}N_2$ (F. 100—101°, gelbe rhombische Nadeln aus sd. Holzgeist), o-Toluidin u. Benzonitril und W. nach der Gleichung:

$$2C_6H_4\begin{matrix}CH_2-NH\\NH_2\quad COC_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH=N\\N=C.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}N\\\|\|\\C.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

2. In gleicher Weise reduziert, liefert o-Nitrobenzylacetamid (**87**. 1105) *o-Amidobenzylacetamid*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.CO.CH_3$ (F. 112,5—113,5°, weifse Nadeln aus h. W.), welches bei der Destillation unter Wasseraustritt das *β-Methyldihydrochinazolin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\N=C.CH_3\end{matrix}$ (farbloses Öl), entstehen läfst. Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2.HCl$ (F. über 250°) des letzteren krystallisiert aus Holzgeist in farblosen Prismen. 3. o-Nitrobenzylformamid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COH$ (F. 88—90°, farblose Krystalle, l. in W., A. etc) anhydrisiert sich im Gegensatz zu den obigen zwei Amidokörpern direkt bei der gleichen Reduktion unter Bildung von *Dihydrochinazolin*, $C_8H_8N_2$ (gelbes Öl), l. in W. mit alkal. Rk.). Der Vorgang erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2NHCOH\\NO_2\end{matrix} + 6H-3H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\N=CH\end{matrix}.$$

Derivate des Dihydrochinazolins: a) Chlorhydrat, $C_8H_8N_2HCl$, Krystalle aus sd. absol. A.; b) *Pikrat*, $C_8H_8N_2.C_6H_3N_3O_7$ (F. ca. 215°, Krystalle aus A.); c) *Chloroplatinat*, $(C_8H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, wl. (B. **23**. 2807—14. 15/9. [15/8.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Jorissen u. **L. Grosjean**, *Das Solanidin der Kartoffelschöfslinge. Darstellung und Eigenschaften.* Durch Extraktion der im Frühlinge getriebenen Kartoffelschöfslinge mit Äther, Umkrystallisieren des äther. Rückstandes aus A., Lösen in Mineralsäuren, Fällen mit Natron u. Krystallisieren aus Ä. wurde ein Prod. erhalten, welches mit dem durch Zers. von Solanin erhaltenen *Solanidin* identisch ist. Es bildet weifse, seideartige Nadeln, ist fast unl. in W., l. in A., sll. in Ä., schm. bei 206°, bläut Lackmus u. schmeckt bitter u. scharf; mit Säuren bildet es Salze. Die Lsg. in Eg. giebt, auf dem Wasserbade eingedampft, mit konz. HCl u. etwas Eisenchlorid versetzt u. von neuem zur Trockne eingedampft, eine violette Färbung. Die Analyse führte nicht zu übereinstimmenden Zahlen. Die Ausbeute aus den frischen Schöfslingen betrug 1,5%. (BBlg. [3.] **19**. 245; Msc. [4.] **4**. 1042—43.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

J. R. Green, *Keimung der Ricinussamen.* Vf. sucht folgende Fragen zu lösen. 1. Durch welche Agentien werden die Reservestoffe für die Ernährung des Embryos verwertbar gemacht? 2. In welchem Zustande und durch welchen Prozeſs werden dieselben aufgenommen? 3. Welche Rolle spielt bei der Keimung das Endosperm u. der Embryo? Die erste Frage anlangend, so findet Vf., daſs in den Samen ein Ferment vorhanden ist, welches aus dem Öl Fettsäuren freimacht, indem es wie der tierische Pankreassaft im stande ist, Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten. Dieses Ferment wirkt am besten in neutraler Lsg., seine Wirkung wird schon durch 0,066% HCl in der Fl. verzögert und durch 0,133% aufgehoben. Auch durch Alkalien wird die Wirkung verzögert, bei 0,066% Na_2CO_3 findet schwache Verlangsamung bei 0,66% vollständige Aufhebung des Prozesses statt. Weder Säure noch Base zerstören das Ferment indes, denn wenn man die Fll. neutralisiert, so fängt die Wirkung neuerdings an. In dem ruhenden Samen fehlt das Ferment. Neben diesem fettspaltenden Fermente ist noch ein anderes Ferment vorhanden, welches Fibrin unter Bildung von Pepton u. krystallinischen Verbb., unter welchen Tyrosin, vers. kann. Das Endosperm der Keimpflanze enthält Öl, freie Fettsäuren, eine krystallisierende Säure, eine groſse Menge von Zucker, Pepton u. unveränderte Proteïnstoffe, aber kein Glycerin. Der Embryo enthält auch etwas Asparagin. Diese Substanzen sind nicht alle durch Fermentwirkung entstanden. Letztere kann nicht die Fettsäuren vers. und die krystallisierende Säure erzeugen, noch kann der Zucker auf sie zurückgeführt werden. Es müssen also noch andere Prozesse folgen, welche durch eine Veränderung der Säfte in den Zellen infolge schwacher Oxydation bedingt sind. Wahrscheinlich übt der Embryo darauf einen gewissen Einfluſs aus. Aus dem verschwundenen Glycerin entsteht Zucker, während aus den Fettsäuren die krystallisierende Säure sich bildet, welche der Dialyse fähig ist. Das Auftreten von Stärke u. Öl in der jungen Pflanze wird bedingt durch Neubildung und nicht durch Wanderung dieser Stoffe. (RSP. **48**. 370—92.) SACHSSE.

Henri Jumelle, *Assimilation der Bäume mit roten Blättern.* Viele Bäume mit gewöhnlich grünen Blättern geben bei der Gartenkultur Varietäten mit roten Blättern. Vf. wirft nun die Frage auf, wie die Assimilation sich gestaltet, wenn der rote Farbstoff dem grünen sich beimengt. Die Verss. ergaben, daſs in diesem Falle die Assimilation viel geringer wird. Die Differenz ist zuweilen sehr beträchtlich. Die Blutbuche (Fagus silvatica) u. die Purpursykomore (Acer Pseudo-platanus) assimilieren z. B. unter vollständig gleichen Bedingungen sechsmal weniger, als dieselben Pflanzen mit grünen Blättern. (Cr. **111**. 380—82. [1/9.*].) SACHSSE.

Julius Wiesner, *Versuch einer Erklärung des Wachstums der Pflanzenzelle.* Das Wachstum eines vielzelligen Organes vollzieht sich derart, daſs die einzelnen Zellen sich ausdehnen, nachdem der Vorgang der Volumvergröſserung durch Teilung eingeleitet wurde. Die neu entstandenen Zellen dehnen sich aus, u. durch das Zusammenwirken der ihr Volum vergröſsernden Zellen vergröſsert das Organ seine Oberfläche. Zwischen den Wachstumsvorgängen der aus Zellen aufgebauten Organe u. den Wachstumsvorgängen der Zellen besteht insofern eine Analogie, als auch die lebende Substanz (Protoplasma, Kern u. wachsende Zellhaut) aus kleinen organisierten Individualitäten bestehen, welche die Eigenschaft besitzen, sich zu teilen. Vf. bezeichnet diese einfachsten Elementarorgane der Zelle als *Plasomen*. Als Bestandteile des Protoplasmas (incl. Kern u. Dermatoplasma) sind die Plasomen gleich diesen weiche, plastische Massen, welchen infolge Besitzes groſser Mengen W. eine leichte Verschiebbarkeit der Teilchen zukommt. Die Volumzunahme eines eben geteilten

Plasomen läfst sich physikalisch erklären. Auf dem Wege der Diffusion u. Absorption treten W. u. gelöste feste Körper etc. in die Plasomen ein u. werden daselbst assimiliert. Das Wachstum des Protoplasmas ist von dem Wachtume der Plasome wohl zu unterscheiden. Das Plasom ergänzt bloſs durch das Wachstum seine Masse, das Protoplasma wächst durch Neubildung von wachsenden Plasomen. (Bot. **8.** 196 bis 201. 22/8.) SACHSSE.

Georg Kassner, *Über Solaninbildung in Kartoffeln.* Solanin wurde bisher nur in unreifen oder in Keimung befindlichen Kartoffeln gefunden. Vf. wies das Gift auch in Knollen nach, die verletzt waren u. dann längere Zeit in Mieten oder Kellern gelagert hatten. Unentschieden bleibt es, ob der Solaningehalt ein Prod. der Lebensthätigkeit der Kartoffel selbst, wie bei der Keimung oder der sich an den wunden Stellen bildenden Pilzvegetation ist. (Ztschr. f. Spir.- u. Preſsh.-Ind. 1890. 330; RPha. **1.** 208.) BODLÄNDER.

Wilh. Filehne, *Übergang von Hämoglobin in die Galle.* Vf. hat eine frühere Arbeit über das Auftreten von Blutfarbstoff in der Galle nach Einw. von Erythrocytengiften u. anderweiten Schädigungen der roten Blutkörperchen wiederholt, und zwar veranlafst durch eine inzwischen erschienene Arbeit von WERTHEIMER u. MEYER über den gleichen Gegenstand, nach welcher die Entnahme von Galle an dem lebenden Tiere wünschenswert erschien, u. nicht wie früher an dem toten Tiere, wenn auch unmittelbar nach dem Tode. So wurden die früheren Verss. mit Phosphor, Arsenik, Antifebrin u. Glycerin wiederholt. Auch diesmal fand sich stets, wenn auch nicht gerade reichlich, Hämoglobin in der Galle bei Kaninchen, u. auch dieses Mal bei Hunden. Als weitere, beim Kaninchen Hämoglobinocholie erzeugende Gifte sind Blausäure, Schwefelwasserstoff u. Arsenwasserstoff zu nennen. (VAr. **121.** 605 bis 606. Breslau. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

O. Liebreich, *Über das Vorkommen des Lanolins im menschlichen Organismus* (VAr. **121.** 383—96. — C. **90.** II. 149.) SACHSSE.

Kirchner, *Beobachtungen über die Milchsekretion einzelner Kühe von verschiedenen Schlägen.* Aus dieser Arbeit mögen folgende Daten hier Platz finden: Die Milchergiebigkeit u. prozentische Zusammensetzung der Milch war die folgende:

Rasse:	Lebendgewicht	Milchertrag	
Badische Simmenthaler .	(640 kg)	2920 kg	vom 20/3. 89.—20/3. 90.
Ostfriesische Kuh . . .	(500 „)	3096 „	„ 18/3. 89.—31/3. 90.
Jersey-Kuh	(350 „)	1403 „	„ 18/8. 89.—19/7. 90.

Die Milch enthielt:	Trockensubstanz	Fett	Gesamtproteïn	Milchzucker u. Asche
Simmenthaler . .	12,68%	3,73%	3,47%	5,48%
Ostfriese	11,21 „	3,04 „	2,88 „	5,29 „
Jersey	15,84 „	5,99 „	3,78 „	6,07 „

Die wirkliche Menge der einzelnen Bestandteile der Milch (berechnet aus der Menge der letzteren u. Prozentgehalt der ersteren) beläuft sich in Kilogrammen auf:

	Trockensubstanz	Fett	Gesamtproteïn	Milchzucker u. Asche
Bei d. Simmenthaler	370,2	108,2	101,3	160,0
Ostfriese	347,1	94,1	89,2	193,8
Jersey	222,4	84,1	53,1	85,2

Auf Lebendgewicht die Milchproduktion berechnet, u. zwar auf 500 kg, erhält man:

	Milch	Trockenmasse	Fett	Gesamtproteïn	Milchzucker u. Asche
Simmentaler .	2281	289,2	85,1	79,1	125,0 kg
Ostfriese . .	3096	347,1	94,1	89,2	163,8 „
Jersey . . .	2005	317,7	120,1	75,9	121,7 „

Zu verschiedenen Malen wurde die Milch verbuttert u. die Qualität der Butter geprüft. Bei gleichem Futter war F. des Fettes aus der Milch der Jersey-Kuh ein etwas höherer (30,2—33,9°), als derjenige des Fettes aus der Milch der beiden anderen Tiere (29,5—30,4°, bezw. 27,5—29,4°). Die erstere Milch zeigte viel größere u. weit mehr größere Fettkügelchen, als die Milch der Simmenthaler und Ostfriesen-Kuh. Diejenige Milch, welche die feinste Butter lieferte, enthielt also die größten Fettkügelchen. (MZ. **19**. 761—65. Leipzig. Landw. Inst.) PROSKAUER.

J. Bendersky, *Ausscheidung der Verdauungsfermente aus dem Organismus.* Die widersprechenden Angaben, welche sich in dieser Beziehung in der Litteratur finden, veranlaßten den Vf. auf Vorschlag SENATOR's zu einer Wiederholung der Verss. Die Resultate, welche Vf. nach einer ausführlichen Schilderung u. Kritik der Untersuchungsmethoden mitteilt, waren im wesentlichen folgende:

Pepsin. Vf. konnte bestätigen, daß im normalen Harn immer eine Substanz vorkommt, welche Fibrin bei saurer Rk. zur Lsg. bringt. Diese pepsinartige Substanz wird durch das Kochen vollständig zerstört. Die Ausscheidungsmenge unterliegt bei normalen Personen vielen Schwankungen, woraus folgt, daß die Schwankung der Ausscheidungsmenge bei Kranken bisweilen keine Bedeutung haben kann, jedenfalls keine für diagnostische Zwecke verwertbare Bedeutung. Das Verdauungsferment, welches im normalen Harn immer vorhanden ist, in einigen pathologischen Harnen fehlt u. bei saurer Rk. seine Wirksamkeit entfaltet, will Vf. der Vorsicht halber mit dem Namen *Uropepsin* belegen. Die Anwesenheit eines Pepsins im Harn zwingt uns vorsichtig zu sein bei der Unters. des Harns auf verschiedene Formen von Eiweiß. Die Peptone können sich z. B. im Harn bilden u. zu der Annahme verleiten, daß sie als solche aus dem Organismus ausgeschieden werden. Das würde also keine Peptonurie sein, sondern auf Uropeptone deuten.

Trypsin. Eine trypsinartige Substanz ist immer im normalen Harn vorhanden, u. zwar in schwankender Menge. Bei verschiedenen Affektionen findet man die Menge dieser Substanz hier vergrößert, dort bedeutend vermindert oder fehlend. Dagegen darf das Vorhandensein des Trypsins in dem Sinne, wie wir dieses pankreatische Ferment verstehen, im normalen Harn nicht für bewiesen angesehen werden, da es bisweilen noch nicht gelungen ist, alle Verdauungsprodd. dieses Harnfermentes nachzuweisen. Trotzdem kann Vf. auch nicht mit den Autoren übereinstimmen, welche alle Erscheinungen der Fäulnis zuschreiben. Der Hauptunterschied zwischen dem tryptischen Fermente im Harn u. zwischen dem Pankreasfermente liegt darin, daß ersteres durch Kochen nicht zerstört wird. Wegen dieses Unterschiedes mit dem wahren Trypsin, andererseits wegen seiner Ähnlichkeit mit demselben soll die fragliche Substanz *Urotrypsin* benannt werden. Vf. glaubt, daß wir im Harn verbrauchtes Pankreastrypsin haben.

Ptyalin. Ein amylolytisches Ferment hat Vf. in normalen u. pathologischen Harnen immer gefunden. Es können also pathologische Harne, in welchen dieses fehlt, auch eine diagnostische Bedeutung haben. Da aber bisweilen in normalen wie in pathologischen Harnen eine Schwankung in der Fermentausscheidung beobachtet wurde, können solche Schwankungen diagnostisch nicht verwertet werden. Wegen seiner Unterschiede von den Zuckerfermenten am Platze ihrer physiologischen Wirksamkeit soll das Ferment als *Uroptyalin* bezeichnet werden.

Verdauungsfermente im Schweiße. Auch im Schweiße findet sich ein amylolytisches Ferment, welches sich zu der Stärke wie das Uroptyalin verhält. Das Schweiß- oder *Hidroptyalin* ist ebenfalls ein verbrauchtes Ptyalin. Trypsin konnte im Schweiße nicht gefunden werden, dagegen ließ sich eine pepsinartige Substanz darin nachweisen, welche schwächer wirkt, als das Pepsin am Orte seiner Entstehung, jedoch energischer, als das Uropepsin. (VAr. **121**. 554—97.) SACHSSE.

Gley, *Untersuchung über die physiologische Wirkung des Caffeïns auf die Bewegungsfunktionen;* angestellt von Eug. Parisot. Die sonst bei Muskelanstrengung eintretende Herz- u. Atmungsbeschleunigung wird durch Caffeïngenuſs verhindert, was die Fortsetzung der Arbeit erleichtert. Caffeïn hat keineswegs die oft behauptete ersparende Wirk. auf die Ernährung, denn es erhöht zugleich die innere Temperatur u. die CO_2-Ausscheidung. Es wirkt hauptsächlich als Erreger des zentralen Nervensystems u. erlaubt dadurch beim geschwächten Organismus eine vollständigere Ausnützung des Reservenährmateriales. (Diss. C. r. Soc. Biol. 1890. 253. 10/5.; CPh. 4. 380. 27/9.) Proskauer.

Analytische Chemie.

J. A. Wanklyn u. W. J. Cooper, *Notizen über Sauerstoff.* Bei Anwendung ihrer Methode (**90.** II. 773) zur Untersuchung der Zus. der Luft fanden die Vff. in drei Versuchen 20,59, 20,54 u. 20,67%; in zwei Kontrollversa. mit reinem Sauerstoff statt angewandter 30,0 u. 40,0 ccm, 30,6 u. 39,27 ccm. Zur Absorption von Sauerstoff benutzen die Vff. eine Lsg., die durch Kochen von 18 g Schwefel mit 24 g Kali u. 150 ccm W. bereitet wird. (ChN. **62.** 179.) Bodländer.

H. Bitter, *Über Methoden zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.* Vf. prüfte zunächst die gegen die Pettenkofer'sche Methode erhobenen Einwände, unter denen vornehmlich zwei Beachtung verdienen, nämlich die Absorption von Kohlensäure beim Titrieren u. das Hineingelangen von Exspirationsluft in die Flaschen beim Füllen derselben mit der zu untersuchenden Luft mittels des Blasebalges. Um diese Einwände auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden parallel ausgeführte CO_2-Best. unternommen, bei welchen einmal die erwähnten Fehlerquellen ausgeschlossen waren (vom Vf. „Kontrollmethode" genannt) u. dann nach der ursprünglich Pettenkofer'schen Methode verfahren wurde. Aus denselben ergab sich, daſs die letztere thatsächlich mit Fehlerquellen behaftet ist, welche die Genauigkeit der Resultate in erheblichem Maſse beeinflussen können. Teilweise lassen sich diese Fehler gewiſs durch genaue Berücksichtigung der in Betracht kommenden Momente u. durch sorgfältiges Arbeiten vermeiden, aber wissenschaftlich genaue Resultate werden auch dann nicht zuverlässig erhalten werden. Die vom Vf. angegebene Kontrollmethode, bei welcher vornehmlich mit Apparaten gearbeitet wurde, welche vorher CO_2-frei gemacht worden waren, u. die Blochmann'sche (**87.** 212) können wegen ihrer Kompliziertheit praktisch nicht in Betracht kommen. Dagegen lassen sich die Fehlerquellen dadurch vermeiden, daſs die Rücktitrierung des Barytwassers nach der Absorption der CO_2 in dem Absorptionsgefäſse selbst vorgenommen, u. daſs das Miteinblasen von Ausatmungsluft in die Flaschen durch Anwendung eines Blasebalges mit langem, seitlichem Ansatzrohr umgangen wird. Die erwähnte Art des Titrierens, welche bereits von mehreren Analytikern (Fr. Schulze, **70.** 239; Hesse, ZB. **13.** 395; Feldt, **89.** II. 333; Uffelmann, **88.** 1324) ausgeführt worden war, lieferte aber weder untereinander, noch mit der Kontrollmethode übereinstimmende Resultate, sie waren der letzteren gegenüber stets zu niedrig. Die Ursache lag darin, daſs der Farbenumschlag (des Phenolphtaleïns) nicht mit genügender Schärfe erfolgte, stets ein schnelles Wiederrotwerden des Barytw. eintrat, so daſs der Endpunkt der Titration schwer zu finden war. Während das mit $BaCO_3$ getrübte Barytw. in kleinen Kölbchen einen prompten Farbenumschlag ergab, trat er in gröſseren Flaschen nicht exakt ein. Dies liegt offenbar in der Löslichkeit des $BaCO_3$ u. in der alkal. Rk. desselben. Es wird nämlich nach völliger Bindung des $Ba(OH)_2$ das gel. $BaCO_3$ zers., die freie CO_2 bewirkt, lange bevor alles gel. $BaCO_3$ zers. ist oder gar schon neues suspendiertes in Lsg. gegangen ist, die Entfärbung der Fl. Wenn nun die CO_2 in die

überstehende, CO_2-freie, Luft übergegangen ist, kann das $BaCO_3$ wieder auf das Phenolphtaleïn wirken, und die Fl. wird rot. Dieses Spiel wiederholt sich so lange, bis die Ansammlung von CO_2 in der Luft über der Fl. einen solchen Grad erreicht hat, daſs die ihrem Partialdruck entsprechende Menge gel. bleiben oder CO_2 hinreicht, das Phenolphtaleïn dauernd farblos zu halten. Wendet man statt des Barytwassers aber Strontiumhydrat an, so vermeidet man das Wiederrotwerden der Fl. beim Titrieren, zumal wenn statt mit der Oxalsäure mit Schwefelsäure austitriert wird.

Das CO_2-Bestimmungsverfahren gestaltet sich demnach so, daſs ein Rundkolben von ca. 3,5 l Inhalt mittels eines Blasebalges mit langem Ansatzrohre mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, mit einem gut schlieſsenden, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen Bohrungen zwei gut sitzende Glasstäbe stecken, verschlossen und dann ins Laboratorium transportiert werden. Bei Temperaturdifferenzen zwischen dem Raume, in dem die Luftentnahme stattfand, u. dem Laboratorium bringt man entweder die Luft des letzteren zunächst auf die ursprüngliche Temperatur der Untersuchungsluft u. läſst den Kolben diese Temperatur annehmen, oder wenn die Laboratoriumsluft wärmer ist, wie die Untersuchungsluft war, läſst man, nachdem der Kolben ebenfalls auf diese Temperatur gekommen ist, die überschüssige Luft durch Lockern eines Glasstabes entweichen u. zieht die Temperaturdifferenz später in Rechnung. Auf diese Weise wird ein Eindringen fremder Luft in den Kolben sicher vermieden. Nunmehr läſst man 50 ccm $Sr(OH)_2$-Lsg. (1 ccm = 1 ccm H_2SO_4, welche = 1 mg CO_2 entspricht) in den Kolben laufen u. unter öfterem Umschütteln ca. 12 Stunden stehen. Zur Rücktitrierung des Strontiumwassers bedient man sich einer 50 ccm fassenden, in $^1/_{10}$ geteilten Bürette mit langer Ausflusſsspitze, welche durch die eine Öffnung des Kautschukstopfens hindurchgesteckt wird. Vorher vers. man die Sr-Lsg. mit 1—2 Tropfen einer 1%igen Phenolphtaleïn-Lsg. in 70%igem A. Die Titerstellung der $Sr(OH)_2$-Lsg. wird mit 25 ccm derselben in einem etwa 60 ccm fassenden ERLENMEYER'schen Kölbchen vorgenommen, das ebenfalls mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehen ist. Die Methode giebt genauer übereinstimmende u. dabei höhere Werte als die Barytwassermethode.

Die *vereinfachten Methoden der CO_2-Bestimmung* wurden unter Zugrundelegung der Strontiumwasser-Titrierung geprüft. Die HESSE'sche Methode lieferte keine befriedigenden Ergebnisse, u. ist es unzweifelhaft, daſs gerade der von HESSE als Hauptvorteil seiner Methode hervorgehobene kleine Inhalt der Absorptionsflaschen dieselbe auch nur zu einigermaſsen exakten CO_2-Bestimmungen unbrauchbar macht. Bei solchen Bestimmungen, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, kann man etwas gröſsere Kolben, als HESSE es thut, z. B. von 1 l Inhalt verwenden. — Mit dem FOSSEK'schen Apparat (**88.** 1557) läſst sich die Titerstellung sehr genau bewerkstelligen, dagegen liefert derselbe keine zufriedenstellenden Resultate bei Bestimmung der CO_2 selbst, vornehmlich wegen der Schwierigkeit, die Luft aus den Kugeln in die Absorptionsgefäſse überzutreiben. Der Adaprat ist zudem sehr kompliziert, zerbrechlich u. schwer transportabel. — Das Verfahren von LUNGE-ZECKENDORF (**88.** 1132; **89.** II. 143; vgl. LEHMANN, **89.** II. 373) ergab eine mittlere Abweichung von der Kontrollmethode um kaum 5% u. wird nur bei sehr geringem CO_2-Gehalte (unter 0,5‰) unsicher. Es ist da, wo es auf groſse Genauigkeit nicht ankommt, besonders zum Gebrauche für den wenig Geübten wohl zu empfehlen. — Die Kalkwassermethode von WOLPERT (**83.** 831), ebenso dessen kontinuierlicher Apparat (**87.** 94) geben ganz ungenaue Werte; letzterer gestattet nur ein ganz approximatives Schätzen des CO_2-Gehaltes. Das abgekürzte BLOCHMANN'sche Verfahren (**84.** 730) ist ebenfalls ungenau. — Mit dem von NIENSTÄDT u. BALLO (**86.** 99) angegebenen Apparate konnte Vf. keine Entfärbung der beigegebenen roten Fl. erzielen; der Apparat ist teuer; die Haltbarkeit der Titriereinrichtung zu problematisch. — Die SCHAFFER'schen Luftprüfer (**87.** 365) liefern untereinander übereinstimmende Angaben, wogegen die abso-

lute Genauigkeit der Werte manches zu wünschen übrig läßt. Der Luftprüfer ist zur approximativen Schätzung dem WOLPERT'schen Apparat weit vorzuziehen. Der SCHYDLOWSKY'sche Apparat (**89**. I. 457) ließ bei niedrigem CO_2-Gehalte der Luft (von ca. 1,5‰ an) im Stiche u. arbeitet bei höherem CO_2-Gehalte, wo die Druckdifferenz bedeutend ist, genügend genau.

Ein vom Vf. ausgearbeitetes einfaches Verfahren ist nun das folgende: Gewöhnliche, etwas platt gedrückte Medizinflaschen von etwa 0,5 l Inhalt werden mittels eines Kautschukgebläses mit der zu unters. Luft gefüllt, mit einem einfach durchbohrten, mit Glasstab versehenen Gummistopfen verschlossen u. vorher 50 ccm CO_2-freies W. u. 3—4 Tropfen einer 2%ig. alkoh. Phenolphtaleïnlsg. zugefügt. Das Glasstäbchen wird aus der Bohrung entfernt, dafür eine 12 ccm fassende Glashahnbürette eingesetzt u. 1—2 ccm einer sehr verd. Na_2CO_3-Lsg. (10 ccm = 1 mg CO_2) zugesetzt, die Bürette entfernt, die Flasche geschüttelt u. so lange mit dem Sodazusatze u. Schütteln fortgefahren, bis die Fl. nach 3 Minuten langem Schütteln deutlich rot bleibt. Die Berechnung erfolgt dann aus der verbrauchten Sodalsg. Um das für die Ausführung des Verfahrens nötige CO_2-freie, ausgekochte W. herstellen zu können, bedient man sich eines 5 cm weiten, ca. 15 cm langen Glasrohres, das wie ein Probierröhrchen zugeschmolzen u. von unten her in fünf gleiche, je 50 ccm fassende Abteilungen eingeteilt ist. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen des Rohres geht ein bis auf den Boden, bezw. unter dem Stopfen endendes Glasrohr, beide rechtwinklig gebogen; das längere Rohr ist mit einem Schlauche versehen. Das W. in dem Rohre wird auf einem doppelten Kupferdrahtnetz gekocht. Aus dem Rohre lassen sich mittels eines kleinen Kautschukgebläses, welches auch zum Füllen der Flaschen mit der zu untersuchenden Luft dient, 50 ccm in die letztere hinüberdrücken. Um vor Ausführung der Bestimmung ungefähr den CO_2-Gehalt der Luft zu erfahren, bedient man sich des kleinen SCHAFFER'schen Apparates. (ZH. **9**. 1—39. Breslau. Hyg. Inst.) BODLÄNDER.

Heinrich O. Hoffmann, *Lötrohrprüfung von Zinnerzen.* (Forts. u. Schluß zu **90**. II. 676.) (Techn. Quart. **3**. Nr. 2; ChN. **62**. 157—59 u. 169—70.) BODLÄNDER.

H. Will, *Zur Glycerinprüfung.* Vf. hat gefunden, daß verschiedene Muster Glycerin die verschärfte Prüfungsvorschrift der deutschen Pharmakopöe — mit ammoniakalischem statt mit neutralem Silbernitrat — aushielten, wenn man das ammoniakalische Glycerin im Wasserbade bis zum beginnenden Sieden erhitzte, daß dagegen eine Ausscheidung von Silber eintrat, wenn man das mit NH_3 versetzte Glycerin vor der Zufügung von Silbernitrat zu lange u. an freier Flamme erhitzte oder noch nach dem Zusatze kochen ließ. (ApZ. **5**. 612—13. Elberfeld. Lab. der KAUERT'schen Apotheke.) PROSKAUER.

Fritz Schenck, *Zuckerbestimmung im Blute.* Aus einer kürzlich (**90**. I. 598) vom Vf. mitgeteilten Arbeit geht hervor, daß von Traubenzucker, den man zu Blut, Serum oder Eiweißlsgg. setzt, nach der Koagulation im Filtrate nur ein Teil aufzufinden ist. Als mögliche Ursache dieses Zuckerverlustes nahm Vf. eine Bindung des Traubenzuckers an das Eiweiß an. Um diese Frage sicher zu entscheiden, wurden weitere Verss. angestellt, wozu zunächst eine zuverlässige Zuckerbestimmungsmethode im Blute notwendig war. Vf. hat gute Resultate bei Fällung der Eiweißkörper mit Kaliumquecksilberjodid u. Salzsäure gemacht. Zu einem bestimmten Volum der Fl. wird so viel von beiden Reagenzien zugesetzt, bis weiterer Zusatz das Filtrat nicht mehr trübt, u. alsdann auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. Aus dem Filtrate wird das Hg durch H_2S ausgefällt, dann filtriert u. von dem Filtrate ein aliquoter Teil abgemessen. Zur Entfernung des H_2S wird Luft mit der Wasserstrahlpumpe durchgeleitet, die Fl. neutralisiert u. dann entweder bis zur nötigen Konzentration eingedampft oder mit einem abgemessenen Volum titrierter reiner Zuckerlsg. versetzt, so daß der Gehalt an Zucker annähernd 0,5 % beträgt. Im letzteren Falle wird

natürlich der Überschuſs abgezogen. Zur Titrierung benutzt Verf. die KNAPP'sche Lösung.

Um zu entscheiden, ob der Traubenzucker an die Eiweiſskörper gebunden sei, bediente sich Vf. auf PFLÜGER's Rat folgender Versuchsanordnung. In einer breiten Schale wurden gleiche Volume zweier verschiedener Fll. zusammengebracht, getrennt durch ein Stück Pergamentpapier. Die Fl. auf der einen Seite enthielt Eiweiſs mit oder ohne Zucker, auf der anderen Seite befand sich W. oder reine Zuckerlsg. Es war zu erwarten, daſs nach stattgehabtem Ausgleiche der krystalloiden Substanzen der Zuckergehalt auf der eiweiſshaltigen Seite höher als auf der anderen sein muſste, falls das Eiweiſs den Zucker gebunden enthielt, dagegen der Zuckergehalt auf beiden Seiten gleich sein muſste, wenn der Zucker frei gelöst war. Sämtliche Verss. entschieden für den letzteren Fall u. sprechen also gegen die Vermutung, daſs die Ursache des Zuckerverlustes in einer Bindung des Zuckers an Eiweiſs zu suchen sei. Es ist daher wahrscheinlich, daſs nach der Koagulation das Anhaften des Zuckers an das Koagulum auf mechanische Verhältnisse zurückzuführen ist. (PAr. **47**. 621—29. Bonn. Physiol. Lab.) SACHSSE.

Antonio Corvi, *Maſsanalytische Bestimmung der Chloride im Harne.* Die Chloride wurden durch eine titrierte Lsg. von Silbernitrat gefällt u. der Überschuſs des letzteren durch Ferrocyankalium zurücktitriert. Letzteres fällt Silber nach:

$$K_4FeCy_6 + 4AgNO_3 = Ag_4FeCy_6 + 4KNO_3.$$

Um das Ende der Rk. zu erkennen, setzt man etwas Ferrisulfat hinzu. Letzteres wird von dem Ferrocyankalium nicht eher blaugefällt, als bis sich alles Silber ausgeschieden hat. Man wendet ein $^1/_{10}$ normale Lsg. von Silbernitrat und $^1/_{10}$ normale Lsg. von entwässertem Ferrocyankalium an. 1 ccm des letzteren entspricht 0,0108 g Ag u. also 0,00355 g Cl. Man nimmt 10 ccm Harn, die man mit einigen Tropfen Salpetersäure ansäuert, u. setzt dann 50 ccm der Silberlsg. hinzu, die jedenfalls zur Ausfällung des Chlors mehr als ausreichend sind. Das Volum der Mischung wird beobachtet, dann dieselbe filtriert und von dem Filtrate der dritte Teil genommen. Man setzt einen Tropfen Ferrisulfat hinzu und titriert mit der Ferrocyankaliumlsg. bis zur bleibenden Blaufärbung zurück. Letztere zeigt sich schon gegen das Ende der Operation, wenn in der Fl. noch etwas unzersetztes Silbernitrat vorhanden ist, verschwindet aber wieder beim Umschütteln, so daſs der Nd. farblos wird, weil sich das Silbernitrat nach folgender Gleichung umsetzt:

$$12AgNO_3 + Fe_4(FeCy_6)_3 = 3Ag_4FeCy_6 + 2Fe_2(NO_3)_6.$$

Sobald die blaue Farbe beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, ist die Operation vollendet. (Or. **13**. 253—55. August.) SACHSSE.

Francesco Venturoli, *Maſsanalytische Bestimmung des Eiweiſses im Harn.* Die Grundlage des Verfahrens beruht darauf, daſs Quecksilberchlorid bei Ggw. einer geringen Menge von Jodkalium in einem mit etwas Essigsäure angesäuertem Harne erst das Albumin fällt und dann erst auf das KJ reagiert, um die rötlich gelbe Färbung von HgJ_2 zu erzeugen. Zur Herstellung der Quecksilberlsg. l. man einen Teil $HgCl_2$ in 100 Tln. W. Jeder Kubikzentimeter dieser Lsg. entspricht 0,0245 g Albumin. Das Verhältnis wurde durch Bestimmung des Albumins in einer gegebenen Urinmenge nach gewichtsanalytischer Methode festgestellt. Von dem zur Fällung des Albumins angewandten Quecksilberchlorid hat man 1 ccm als durch das Jodkalium verbraucht abzuziehen. Man bringt 5 ccm des albuminhaltigen Harns in ein kleines Becherglas und setzt 6 ccm einer 5‰igen Lsg. von KJ nebst einem Tropfen Essigsäure zu. Aus einer in Zehntel geteilten Bürette läſst man dann tropfenweise die Quecksilberlsg. zutreten, bis sich die bleibende Gelbrotfärbung einstellt. Von der verbrauchten Menge zieht man 1 ccm ab für das Jodkalium und multipliziert, um

das Albumin zu finden, den Rest mit 0,0245. Enthält der Urin Alkaloide, so fallen die Resultate natürlich zu hoch aus. In einer der Arbeit angehängten Note setzt Vf. den Unterschied zwischen seinem Verfahren und dem diesen ähnlichen Verfahren von TANRET auseinander, das er nachträglich noch in NEUBAUER und VOGEL's Anleitung zur Analyse des Harns, 9. Auflage, gefunden hat. (Or. **13**. 255—57. August.) SACHSSE.

P. Miquel, *Bestimmung des Harnstoffes*. Vf. benutzt die von ihm gezüchteten Bacillen, welche ein Harnstoff in Ammoniumcarbonat umwandelndes Ferment enthalten. Man mischt die Harnstofflsg. mit der fermenthaltigen Fl. und bestimmt sofort und dann nach zweistündigem Verweilen bei 50° die Alkalinität. Das gefundene Ammoniumcarbonat wird auf Harnstoff umgerechnet. (Cr. **111**. 501—2. [6/10.*].) SACHSSE.

A. Christensen, *Bestimmung der freien Alkaloide und deren Äquivalentzahlen*. Vf. benutzte zur Bestimmung der freien Alkaloide u. ihrer Äquivalentzahlen das auch von KJELDAHL zur Ammoniakbestimmung angewandte jodometrische Verfahren. Eine gewogene Menge des Alkaloids wurde in einem Überschusse von Zehntelnormalschwefelsäure u. verd. Weingeiste gel.; es wurde gewöhnlich mit W. bis auf 50 ccm verd., worauf 50 ccm gewöhnl. Weingeist hinzugesetzt wurde. Zu dieser Mischung fügte Vf. einen Überschuſs von Jodkalium u. Kaliumjodat (1—15 u. 1—25), wobei der (durch das Alkaloid nicht gebundene) Säureüberschuſs Jod in Freiheit setzte:

$$(3H_2SO_4 + 5KJ + KJO_3 = 3K_2SO_4 + 3J_2 + 3H_2O).$$

Letzteres wird in der alkoh. Fl. nicht gefällt u. läſst sich, sei es im freien Zustande oder als Perjodid gebunden vorhanden, durch Titrieren mit Natriumthiosulfat bestimmen. Die Differenz der durch diese Titrierung gefundenen Schwefelsäuremenge von der ursprünglich zugesetzten Säure entspricht der zur Bindung des Alkaloids verbrauchten Schwefelsäure. Waren z. B. vor dem Titrieren A ccm Zehntelnormal-H_2SO_4 zugesetzt u. dann a ccm $Na_2S_2O_3$ gebraucht worden, so findet man mit Hilfe der Äquivalentzahl V die Alkaloidmenge $= \frac{V(A-a)}{10\,000}$. Der Entpunkt bei obiger Titration wird durch das Verschwinden der gelben Farbe genügend scharf angezeigt. Nur die Schwefelsäure vermag die Alkaloide unter dieser Rk. vollständig zu binden, u. deshalb ist es nötig, Salze von schwächeren Säuren, die durch jene in Freiheit gesetzt werden könnten, zu eliminieren. Die Äquivalentzahl erhält man nach der Formel $\frac{p \,.\, 10\,000}{(A-a)}$, wobei p die in Arbeit genommene Gewichtsmenge des Alkaloides bedeutet. Die Methode wurde mit Chinin, Chinidin (Conchinin), Cinchonin u. Cinchonidin versucht. Für letzteres fand Vf. die Aquivalentzahl 294,6. Vf. hat ferner geprüft, warum bei Ausführung der Methode die Chinaalkaloide im Gegensatze zu anderen Basen, z. B. Pilocarpin, Morphin in wss. H_2SO_4-Lsg. ein anderes Resultat als in alkoh. Lsg. gaben, wenn sie mit KJ u. KJO_3 behandelt werden. Die Verss. lieſsen den Schluſs zu, daſs die dabei entstehenden Ndd. bald eine gröſsere, bald geringere Menge von Acidperjodiden enthielten; die Menge H_2SO_4 aber, die hierzu gebraucht wird, entzieht sich der Rk. mit KJ u. KJO_3, woraus wieder folgt, daſs zu wenig $Na_2S_2O_3$ verbraucht u. deshalb die Alkaloidmenge zu hoch gefunden werden muſs. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, daſs einer wss. Chininsulfatlsg., welche den zwei Jodverbb. hinzugesetzt ist, ein wenig H_2SO_4 tropfenweise beigegeben werden kann, ohne einen Nd. zu veranlassen. Für Morphin, das sich ebenfalls nach diesem Verfahren am genauesten bei Ggw. von A. bestimmen läſst, wurde das Äq. 303 gefunden; bei Codeïn stimmten die Resultate mit der von GERHARDT u. ANDERSON aufgestellten Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ (Äq. 299) überein. Beim Narkotin wurde anfangs eine zu groſse Jodmenge gefunden, jedoch stellten die Nachforschungen nach der Ursache

dieser Fehlerquelle fest, daſs dieselbe durch eine Dissociation des Sulfates bedingt ist. Kühlt man während des Titrierens auf —5° C. ab, so findet die Dissociation nicht statt u. das Resultat wird demnach richtig.

Bei der Unters. der Strychnosalkaloide konnte Vf. die Ansicht E. KOEFOED's bestätigen, daſs das Handelsstrychnin eine Mischung zweier Alkaloide von der Zus. $C_{21}H_{22}N_2O_2$ u. $C_{22}H_{24}N_2O_2$ sei, da die von ihm gefundene Zahl 340 zwischen 334 u. 348, den Zahlen für jene Formeln, liegt. Für Brucin muſs eine A.-reichere Lsg. angewendet werden, um eine Ausscheidung der Perjodide in der an W. reichen Fl. zu verhindern; im übrigen war auch hier eine Bestätigung der KOEFOED'schen Angaben konstatiert worden, wonach die Handelsware ein Gemisch zweier homologen Basen sei u. das reine Brucin die Zus. $C_{24}H_{26}N_2O_4$ besitzt.

Pilocarpin läſst sich auch in wss. Lsg. genau bestimmen; die Resultate stimmen mit der von HARNACK u. MEYER (**80**. 708. 759) angegebenen Formel $C_{11}H_{16}N_2O_2$ überein. — Atropin ergab die Äquivalentzahlen 284 u. 287, Hyoscyamin die Zahl 289,5. — Coffeïn u. Theobromin, Harnstoff, Anilin, Pyridin, Chinolin lieſsen sich nicht nach dieser Methode bestimmen, ebenso stört bei Pflanzenauszügen der Gerbsäuregehalt u. die Ggw. anderer Verbb. durch Verstellung des Endpunktes der Titration. Eine Methode, welche sich wenigstens zur *Best. der Gesamtalkaloide in der Chinarinde* wird verwenden lassen, ist die folgende: die Alkaloide werden mit 5 ccm NH_3 (D. 0,96) u. 100 ccm Ä. — eine Mischung, welche eine Kontraktion von 2 ccm liefert — ausgeschüttelt. 50 ccm des Auszuges werden eingedampft, der Rückstand in Zehntelnormal-H_2SO_4 u. 20 ccm Weingeist gel., letzterer wieder gröſstenteils verdampft, mit 20 ccm W. versetzt, nach dem Erkalten der harzartige Rückstand entfernt u. die Lsg. wie oben angegeben, bei Ggw. von A. weiter titriert. Hierbei verfährt man derart, daſs der in einem ERLENMEYER'schen Kolben befindlichen alkoh. Fl. nach dem Zusatze der Jodsalze Zehntelnormal-$Na_2S_2O_3$-Lsg., bis nur ein wenig Jod zurückbleibt, hinzugefügt, dann eine ca. 1 ccm hohe Benzolschicht aufgeschichtet, das Ganze gut durchgeschüttelt und nun die Titration mit Hyposulfit zu Ende geführt wird. Man erkennt das Ende derselben an der Entfärbung der Benzolschicht. CS_2 und PAe. eignen sich hierzu weniger gut. Die Zahlen der Titriermethode stimmen mit denen der gewichtsanalytischen befriedigend überein. — *Für Morphinbestimmungen im Opium* läſst sich das Verfahren in Verb. mit dem FLÜCKIGER'schen anwenden (**89**. II. 715. 716). Nach dem Auswaschen mit Ä.-A. löst man das auskrystallisierte Morphin in 20 ccm Zehntelnormal-H_2SO_4 u. titriert, wie angeführt. Die Zahlen stimmen nicht genau mit der gewichtsanalytischen Bestimmung überein, weil bei letzterer das Morphin durch das Trocknen bei 100° etwas W. verliert. Bei „persischem Opium", bei dem sich ein unreines Morphin niederschlägt, eliminiert sich dieser Fehler bei dem Titrier-, aber nicht beim gewichtsanalytischen Verfahren. (ChZ. 1346—52. 4/10. Kopenhagen. Lab. d. landw. Hochsch.) PROSKAUER.

Dioscoride Vitali, *Das Entfärbungsvermögen der Metallsulfide, auf die Untersuchung künstlicher Farbstoffe im Weine angewandt.* Verf. hat das bekannte Entfärbungsvermögen des Schwefelbleis gegen die natürlichen oder künstlich zugesetzten Weinfarbstoffe untersucht. Das gefällte, filtrierte und ausgewaschene Sulfid wurde in feuchtem Zustande in ausgekochtem W. aufgehoben. Der Farbstoff des Rotweines wird vollständig durch Schwefelblei ausgefällt, wenn man den Wein damit schüttelt. 10 ccm W., welchen 1 ccm einer 1‰igen Lsg. von Fuchsin zugesetzt war, wurde dagegen nicht entfärbt. Das Filtrat hatte die Färbung der ursprünglichen Lsg. Schüttelt man das Schwefelblei, nachdem es Weinfarbstoff aufgenommen, mit absol. A., so bleibt die Fl. farblos. Der A. ist also nicht fähig, dem Sulfid den Farbstoff zu entziehen. Methylviolett, Safranin u. das Surrogat des Carmins, welche auch zur Verfälschung des Weins angewandt werden, verhalten sich gegen Schwefelblei wie Fuchsin

und können daher in dieser Weise abgeschieden und durch ihre charakteristischen Rkk. erkannt werden. Ponceau R, Ponceau RR, das sogenannte Vinolin u. Eosin unterscheiden sich vom Fuchsin und den eben genannten Farbstoffen dadurch, daſs sie wie der Weinfarbstoff durch Schwefelblei gefällt werden, und durch A. daraus nicht wieder gelöst werden können. Ebenso verhalten sich Kochenillefarbstoff, die Farbstoffe aus Kampecheholz und Phytolacca.

Wendet man nicht fertig bereitetes Schwefelblei, sondern Schwefelblei in statu nascendi an, indem man dem Weine basisches Bleiacetat zusetzt u. dann Schwefelwasserstoff einleitet, so werden die Resultate etwas anders. Auch in diesem Falle werden Fuchsin, Methylviolett, Safranin u. Carminsurrogat nicht gefällt. Weinfarbstoff, die Ponceaurote, Vinolin und Eosin werden mit dem Schwefelblei niedergeschlagen. Bleiben die Niederschläge aber in Berührung mit der aus der Wirkung des Schwefelwasserstoffes entstehenden Essigsäure, so wird ein geringer Teil des Farbstoffes wieder löslich, und das Filtrat erscheint, je nach der Menge der Essigsäure u. der Zeit der Einw. mehr oder weniger gefärbt. Es ist daher mehr zu empfehlen, fertig bereitetes Sulfid anzuwenden.

Um zu prüfen, ob auch andere Metallsulfide ähnliche entfärbende Eigenschaften haben, wandte Vf. noch die Sulfide von Zink, Kadmium und Arsen an. Schüttelt man Naturwein mit gefälltem Schwefelzink, so erhält man ein schwach rot gefärbtes Filtrat und einen blauvioletten Nd., der an A. einen schwach weinroten Farbstoff abtritt. Setzt man zu dem Wein Fuchsin und dann Schwefelzink, so erhält man ein kaum rotgefärbtes Filtrat. Das Sulfid entzieht also den gröſsten Teil des Fuchsins, das dann mit A. ausgezogen werden kann. Bemerkenswert ist, daſs der rot-violette Schwefelzinkniederschlag an das Filter den Farbstoff abtritt, so daſs dann das Papier stark gefärbt erscheint. Fällt man das Schwefelzink aus Zinkacetat, das dem Weine zugesetzt wird, so erhält man einen schön blau-violetten Nd., während das Filtrat rot ist. Auch Schwefelkadmium und Schwefelarsen haben die Eigenschaft, Wein zu entfärben, treten aber den Farbstoff an A. ab. (Or. **13**. 257—61. August. Bologna.) SACHSSE.

B. Haas, *Indirekte Extraktbestimmung im Weine.* Verf. wendet sich gegen E. LÁSZLÓ (**90**. I. 839) u. seine gegen die direkte Methode der Extraktbestimmung im Weine gemachten Bemerkungen. Eine für praktische Zwecke berechnete indirekte Methode, welche sich genau auf dasselbe Prinzip wie die von LASZLÓ vorgeschlagene Methode gründet, hat Vf. bereits im J. 1887 angegeben. Vf. vergleicht beide Methoden u. findet, daſs man nach LASZLÓ durchschnittlich zu viel Extrakt findet, während seine Formel in der Mehrzahl der Fälle mit der direkten Methode nahe übereinstimmende Resultate giebt. Man sieht aber aus diesen Beispielen, daſs die indirekte Methode überhaupt stets nur annähernde Resultate ergiebt. Für den Chemiker ist daher — wenigstens bei der Unters. gewöhnlicher, nicht süſser Weine — nur die direkte Methode zu empfehlen, welche, nach der vereinbarten Methode ausgeführt, wenigstens relativ richtige Resultate ergiebt. Die indirekte Methode kann in richtiger Weise ausgeführt, bei normal zusammengesetzten Weinen für praktische Zwecke, bei welchen es sich nur um annähernde Extraktbestimmung handelt, immerhin brauchbare Resultate geben. (ZNH. **4**. 193—96. Sept.) SACHSSE.

A. H. Allen u. **W. Chattaway**, *Notiz über den Nachweis von Hopfensurrogaten im Biere.* Ein Liter Bier wird auf die Hälfte eingedampft u. heiſs mit Bleizucker gefällt; man kocht 15 Minuten u. filtriert heiſs. Entsteht bei der Abkühlung ein Nd., so wird von neuem filtriert.

<table>
<tr><td>Der Nd. enthält: Hopfenbitter, Karamelbitter, Ophelinsäure (aus Ophelia chirata), Phosphate, Eiweifs etc.</td><td colspan="5">Filtrat. Der Überschufs von Blei wird durch H_2S entfernt u. das Filtrat auf 150 ccm eingedampft. Man prüft den Geschmack, säuert schwach mit verd. H_2SO_4 an u. schüttelt wiederholt mit Chlf.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die Lsg. in Chlf. hinterläfst beim Verdampfen einen bitteren Rückstand, wenn Enzian, Calumba, Quassia u. alte Hopfen vorhanden sind. Der Rückstand wird in w. A. gel., h. W. wird zugefügt, u. die h. Lsg. wird mit ammoniakalischem Bleiessig vers. und filtriert.</td><td colspan="3">Die wss. Lsg. wird mit Ä. geschüttelt.
Die äther. Lsg. hinterläfst, wenn Chiratin, Enzian oder Calumba vorliegt, einen bitteren Rückstand. Derselbe wird in etwas A. gel., mit h. W. und ammoniakalischem Bleiessig versetzt und filtriert.</td><td>Die wss. Fl. wird, wenn sie bitter ist, alkal. gemacht und mit Ä., Chlf. geschüttelt. Ein bitterer Geschmack ist auf Berberin oder Strychnin zurück zu führen.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Der Nd. enthält alte Hopfen, Enzian und Spuren von Karamelprodd. Er wird in W. suspendiert, durch H_2S zers. u. die Lsg. mit Chlf. geschüttelt.</td><td>Das Filtrat wird gekocht bis zur Verjagung des Ammoniaks u. mit einem geringen Überschufs von H_2SO_4 versetzt u. gekostet. Bei bitterem Geschmacke wird mit Chlf. geschüttelt u. dessen Rückstand auf Calumba u. Quassia geprüft.</td><td>Der Nd. wird mit W. versetzt und durch H_2S entbleit. Das Filtrat ist bitter, wenn Enzian vorliegt.</td><td>Das Filtrat wird mit H_2SO_4 in geringem Überschusse versetzt u. filtriert. Ein bitterer Geschmack zeigt Calumba oder Chirata an, welche mit Ä. extrahiert u. weiter geprüft werden können.</td><td rowspan="2">Die vom Ätherchloroform abgeschiedene Lsg. kann Karamelbitter oder Cholin enthalten.</td></tr>
<tr><td>Die Lsg. in Chlf. wird auf Enzian u. den Bitterstoff von alt. Hopfen geprüft.</td><td>Die wss. Lsg. enthält Spuren von Karamelbitterstoffen.</td></tr>
</table>

Um Fll. auf bitteren Geschmack zu prüfen, bringt man am besten einen Tropfen mittels einer Pipette auf die Unterseite der Zunge. (Anl. **16**. 181—83.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

W. Stahl, *Natriumsulfatchlorid.* Bei chlorierendem Rösten der Kupfererze scheiden sich aus den Endlaugen der Extraktionsflüssigkeit neben den Krystallen des wasserhaltigen Natriumsulfates reguläre Krystalle von wasserhaltigem Natriumsulfatchlorid aus (111, 100, 110) von D. 2,4—2,5 u. Härte 3—4. Die Krystalle sind arm an Natriumchlorid u. vielleicht mit dem Sulfohalit (**89**. I. 139) identisch. (BHZ. **49**. 341—42. Niederfischbach bei Kirchen.) BODLÄNDER.

W. Stahl, *Zur Röstung von Spateisenstein.* Die Röstung erfolgt in Schachtöfen bei mäfsigem Luftzutritte, u. bewirkt die Entfernung des gröfsten Teiles der CO_2 u. Überführung der Metalle in Oxydoxydulverbb. Der Schwefel aus den beigemengten Kiesen ist bei knapper Luftzufuhr u. Abwesenheit von wirksamen Basen, wie Kalk u. Magnesia, schwer zu entfernen, u. wandert, mit Kupfer als Kupfersulfür verbunden, in das Eisen, dessen Eigenschaften es schädlich beeinflufst. Ist Magnesia zugegen, so ist zwar die Umsetzung der Kiese eine vollkommnere, aber wenn das dabei entstehende Magnesiumsulfat nicht durch Auslaugen entfernt wird, so setzt es sich im Hohofen infolge der Reduktionsprozesse wieder mit Kupfer oder Eisen unter Schwefelung derselben um. (BHZ. **49**. 341. Niederfischbach bei Kirchen.) BODL.

Alexander Herzfeld, *Verhinderung der Inversion der Raffineriesirupe durch*

Antiseptica. Die fortlaufende Inversion neutraler Zuckersirupe ist bekanntlich auf die Wirksamkeit von Mikroorganismen zurückzuführen. Verhindert man das Auftreten derselben in den Zuckerlsgg., so wird, falls dieselben nicht sauer, auch keine Inversion eintreten können. Das einfachste Mittel hierzu, möglichst antiseptisch zu arbeiten, d. h. durch peinlichste Sauberkeit etc. die Infektion zu vermeiden, wird noch nicht genügend beachtet, dagegen sind schon öfter Verss. gemacht worden, durch Zusatz von antiseptisch wirkenden Stoffen die Weiterentwickelung bereits vorhandener Pilze zu hemmen. Carbolsäure ist wegen ihres Geruches nicht geeignet, Salicylsäure wirkt ziemlich schwach, u. beide Substanzen sind übrigens selbst im Stande, in gröfserer Menge u. freiem Zustande angewandt, Inversion zu bewirken. Unter der grofsen Anzahl von Verbb. hat Vf. für seine Verss. nur vier ausgewählt: Methylviolett, Campher, Schwefelkohlenstoff u. Tetrachlorkohlenstoff. Die Resultate der Verss. zeigt die folgende Tabelle. Sie giebt die Menge des auf 100 Tle. Zucker gebildeten Invertzuckers bei Anwendung 21%ig. Zuckerlsg. nach 36 Stdn. u. bei Infektion mit den in der Überschrift der einzelnen Kolumnen genannten Pilzen an, wobei die ebenfalls angeführten Antiseptica in dem Verhältnisse 1 g auf 1000 Tle. W. der Lsg. benutzt wurden:

	Hefe	Schimmelpilze	Milchsäure-bacillen	Butter-säurebacillen
Ohne Antiseptikum	50,28	0,806	1,752	1,086
Methylviolett	28,207	0,736	1,156	0,666
Campher	40,646	0,841	0,175	0,911
Schwefelkohlenstoff	31,536	1,796	0,876	0,482
Tetrachlorkohlenstoff	50,983	1,314	1,086	0,841.

Wie man sieht, ist die invertierende Kraft der Hefe am stärksten durch Methylviolett beeinträchtigt, obgleich auch hier noch 28% des vorhandenen Zuckers invertiert wurden. Man darf dabei freilich nicht vergessen, dafs so grofse Mengen von Hefe sich in Praxi schwerlich in den Sirupen ansiedeln werden. Auf die Entwickelung der Schimmelpilze scheinen Schwefel- u. Tetrachlorkohlenstoff sogar günstig gewirkt zu haben, Campher ist ohne jeden, Methylviolett von minimalem Einflusse. Dagegen zeigt sich der Milchsäurebacillus am empfindlichsten gegen Campher u. der Buttersäurebacillus am empfindlichsten gegen Schwefelkohlenstoff. Jedenfalls berechtigen diese Resultate zu dem Schlusse, dafs erstens ein Universalmittel unter den benutzten Antiseptica nicht gefunden werden konnte, u. dafs zweitens mit der Abtötung der Pilze noch nicht ihre invertierende Kraft beseitigt wird, wie übrigens für die Hefe bereits durch die Darst. des Invertins bekannt ist. Weitere Verss. des Vfs., die mit 58%ig. Zuckerlsg. u. zuletzt mit Steigerung der antiseptischen Gabe von 1 : 1000 auf 1 : 100 ausgeführt wurden, ergaben ähnliche Resultate. Richtiger als die Anwendung der Antiseptica scheint es zu sein, wie schon oben angedeutet, bei der Verarbeitung der Sirupe vom Anbeginne an möglichst unter Ausschlufs von Infektion zu arbeiten. (ZRüb. 1890. 804—9. Sept.) SACHSSE.

J. Baumann, *Zurückgehen der Alkalität der Säfte.* Nach der Meinung des Vfs. ist in fast allen Fällen, wo die ursprünglich alkal. Rk. schliefslich in saure überging, eine zu starke Abkühlung der Säfte an irgend einer Stelle der Fabrik der Grund gewesen. Rübensaft, dessen Temperatur unter eine gewisse Grenze gesunken ist, bildet einen äufserst günstigen Nährboden für Keime aller möglichen Gärungs- und Fäulnispilze, von denen es bekanntlich in der Luft der Zuckerfabriken wimmelt. Wenn diese Keime mit abgekühltem Safte in Berührung kommen, so siedeln sie sich darauf an, es treten Gärungserscheinungen auf, wodurch zuerst die Alkalität abgestumpft u. schliefslich saure Rk. u. mit dieser Invertzucker erzeugt wird. Dafs der Rückgang meist erst in der zweiten Hälfte der Woche bemerkt wird, erklärt sich

dadurch, daſs nach der sonntäglichen Reinigung nur wenige Bakterien vorhanden sind, deren Einfluſs nur gering u. nicht sichtbar ist. Später werden die Keime dann zahlreicher u. der Umschlag tritt hervor. Zur Vermeidung der Abkühlung sollte man in allen Saftreservoiren Thermometer anbringen u. stets die Säfte vor der Filtration auf 70—80° R. erhitzen. Daſs der Saft im letzten Verdampfkörper bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur kocht, dürfte zu keinem Bedenken Veranlassung geben, denn durch das Kochen in den früheren Körpern ist der Saft sterilisiert u. eine neue Infektion bei dem Übergange in den Dicksaftkörper ausgeschlossen, wenn inzwischen keine Filtration erfolgte. Auſser der Bakterienwirkung können auch noch andere Ursachen auftreten. Eine solche, welche bewirkt, daſs die Alkalität beim Eindampfen der Säfte nie in gleichem Verhältnisse mit der Konz. steigt, ist die Anwesenheit von leicht zersetzbaren N-Verbb. in den Säften. Diese werden bei der Scheidung zum Teil gespalten in organische Säuren, die durch den Kalk gebunden werden, und in Ammoniak u. flüchtige, organische Basen. Ein Teil der N-Verbb. entgeht jedoch der Wirk. des Kalkes bei der Scheidung, besonders wenn dessen Menge gering u. die Temperatur nicht genügend hoch ist, u. wird erst bei der nachfolgenden Verdampfung der alkal. Fl. zers., dort die Quelle für den Ammoniakgehalt der Brüdewasser bildend. Wenn die Fl. nicht genügend stark alkal. ist, muſs schlieſslich neutrale Rk. eintreten, die jedoch, falls andere Zersetzungsvorgänge ausgeschlossen sind, nicht in saure übergehen kann. Ein überstarkes Zurückgehen der Alkalität aus dem angeführten Grunde läſst sich leicht dadurch vermeiden, daſs man den Dünnsaft bei der letzten Saturation noch so stark alkal. läſst, daſs ein hinreichender Überschuſs von Kalk vorhanden ist, um das Ammoniak auszutreiben u. dem Dicksafte die erforderliche Alkalität zu erhalten.

Ein weiterer Grund ist das Vorhandensein von Invertzucker, aus welchem sich in alkal. Lsg. Säuren bilden können. Ist die Einw. des Kalkes bei der Scheidung nicht so energisch, daſs sämtlicher Invertzucker zerstört wird, so wird sich die Rk. im Verdampfkörper fortsetzen und die Alkalität entsprechend abnehmen oder sogar in saure Rk. umschlagen. Gegen diese Wirkung des Invertzuckers hilft nur eine energische Wirkung des Kalks bei der Scheidung. Ein zu starkes Zurückgehen der Alkalität ist auch bemerkt worden, infolge übermäſsigen Gehaltes der Saturationsgase an H_2S, als der Kalkofen, der mit Braunkohlen geheizt wurde, nicht genügend Luft zugeführt bekam. Der Übelstand hörte auf, als die Luftzufuhr vermehrt u. dadurch H_2S in SO_2 übergeführt wurde. (DZI. **15**. 1290—91. 10/10.) Sachsse.

L. Battut, *Anwendung der schwefligen Säure in der Zuckerindustrie.* Die Arb. des Vf's. behandelt die antiseptischen, entfärbenden, reinigenden und invertierenden Eigenschaften der schwefligen Säure, sowie ihre Einw. auf die Krystallisation u. die beste Art ihrer Anwendung. In dieser ersten Mitteilung kommen folgende Punkte zur Sprache: 1. *Einw. auf die rohen Rübensäfte.* a) *in der Kälte.* Die schweflige Säure, den rohen Säften kalt zugeführt, wirkt gärungshemmend. Unter ihrer Einw. gehen sowohl die Säfte der Diffusion als auch die aus den Pressen nur schwer in Gärung über. Indes kann die schweflige Säure nicht jede Veränderung des Zuckers verhindern. Es fragt sich nun, ist diese antiseptische Eigenschaft ihr als solcher eigentümlich oder hat sie dieselbe mit anderen Säuren gemeinsam, daher folgt b) *Einwirkung der schwefligen Säure, der Salzsäure und der Schwefelsäure auf die Säfte in der Kälte.* Nach den Verss. zeigt die schweflige Säure eine etwas höhere konservierende Eigenschaft als die Salzsäure und Schwefelsäure, welche nur vermöge ihrer Eigenschaften als Säuren wirken. Die ihr eigentümlichen antiseptischen Eigenschaften sind jedoch sehr schwach. c) *Einwirkung der schwefligen Säure auf die Rohsäfte bei 40°.* Die Menge der in der Wärme gebildeten Glykose war in den Säften, die mit schwefliger Säure behandelt waren, ungefähr dreimal gröſser als in der Kälte. Andererseits hat sich in den Säften, die als solche ge-

lassen wurden (ohne schweflige Säure), in der Wärme weit weniger Glykose als in der Kälte gebildet. (Bull. de l'association des Chimistes 1890/91. 176; NZRb. 25. 158—61. 1/10.) SACHSSE.

Behrend, *Untersuchungen über den Fuselgehalt und die sonstige Beschaffenheit von Branntweinen des Kleinbetriebes.* Vf. berichtet über eine Reihe von Branntweinprüfungen, bei denen es sich darum handelte, zu ermitteln, ob u. welche Beziehungen zwischen Rohmaterial u. Fabrikationsweise einerseits, u. Reinheit des Branntweines andererseits bestehen. Die Unterss. erstreckten sich über das Königreich Württemberg. Als Methode wurde die RÖSE'sche gewählt; aufser dem Fuselöl wurde noch der A., die Säure bestimmt, resp. auf Cu, Aldehyd u. Furfurol geprüft. Die Ammoniaksilberrk. auf Aldehyd (TOLLENS **82**. 727. 826) erwies sich zwar empfindlicher als die m-Phenylendiaminrk. von WINDISCH (**87**. 468), jedoch unsicherer als letztere. Auf Furfurol wurde mit Anilin u. HCl geprüft. Aufser den chemischen Unterss. hat Vf. auch einige Zahlen über die allgemeinen Betriebsergebnisse, sowie die Konstruktion der Apparate angeführt. Auf hundert Teile Weingeist berechnet, enthielten die Branntweine aus:

Kartoffeln	0,143—0,423,	im Mittel	0,270%	Fuselöl
Mais	0,193—1,030	„	0,580	„
Dinkel	0,270—0,700	„	0,458	„
Dari	0,04 —0,20			

aus zuckerhaltigen Rohmaterialien (Obst, Weintrebern, Melasse) 0,147 (Kirschen) bis 2,672% Fuselöl (Weintreber). Aus den Unterss. konnte Vf. eine Beziehung zwischen Betriebsweise, Alkoholausbeute u. Fuselgehalt nicht herauslesen, dagegen gelang es besser, die Abhängigkeit des letzteren von der Konstruktion der Destillierapparate nachzuweisen. Es handelt sich hier um solche des Kleinbetriebes mit u. ohne Rektifiziervorrichtungen: einfache, welche eine wiederholte Destillation erfordern, u. zusammengesetzte, welche beim ersten Abtriebe ein fertiges Prod. lieferten.

Es enthielt:

ein Kartoffelbranntwein	aus kontinuierl. App.	(1 Vers.)	0,157%	Fusel	auf 100 Tle. A.
	a. zusammenges. „	(4 Verss.)	0,240	„	
	a. einfachstem „	(8 Verss.)	0,294	„	
ein Maisbranntwein	aus kontinuierl. App.	(1 Vers.)	0,193	„	„
	a. zusammenges. „	(5 Verss.)	0,302	„	
	a. einfachstem „	(3 Verss.)	0,368	„	

In allen Branntweinproben waren zwar geringe, aber doch bestimmbare Mengen Essigsäure vorhanden, häufig wurde Kupfer gefunden, u. zwar 2—4 mg im Liter in drei Proben, 4—6 mg in fünf, 6—8 mg in drei, 8—10 mg in zwei u. mehr als 10 mg im Liter in zwei, Summa 15 = 37,5% der untersuchten Proben. Die Aldehydreaktion mit m-Phenylendiamin trat bei Branntweinen aus stärkemehlhaltigem Rohmateriale selten u. schwach auf, bedeutend stärker bei Branntweinen aus zuckerhaltigem Materiale (Wein- und Obsttreberbranntwein, Melassespiritus). Die Furfurolreaktion zeigten nicht alle Branntweine; bestimmte Betriebsweisen bedingen keineswegs das Auftreten, resp. Nichtauftreten desselben. In auffälliger Weise ergaben die aus Dinkel, Kirschen u. Zwetschgen dargestellten Branntweine die Furfurolreaktion. Es lassen sich noch 0,002 ccm Furfurol im Liter deutlich erkennen. Kolorimetrisch wurden festgestellt: 0,01—0,02 ccm Furfurol im Liter bei drei, 0,005—0,01 ccm in drei, ca. 0,005 ccm in drei, ca. 0,003—0,004 in vier u. 0,002 ccm Furfurol in drei Proben (zusammen 16 Proben = 41%); zehn Proben (25,6%) lieferten nur eben nachweisbare Spuren, u. 13 Proben (33,3%) waren frei von Furfurol. Bei Weintreberbranntwein liefs die Rk. im Stiche. Tresterbranntwein mit Anilin u. HCl versetzt, ergab zunächst Rotfärbung, nachher trübt sich die Fl. Die Trübung kann zwar durch

A. gehoben werden, in der auf diese Weise klar gemachten Fl. erzeugt aber Furfurolzusatz keine diesem Zusatze entsprechende Rotfärbung. (ZSp. **13**. 273—75. 24/9. [Aug.] Hohenheim. Technol. Inst. d. Vers.-St. f. Gärgew.) PROSKAUER.

Soxhlet, *Das Effront'sche Fluorwasserstoffverfahren in der Branntweinbrennerei.* Der Vf. hält das Verfahren für den bedeutsamsten Fortschritt, welcher seit Einführung des Hochdruckdämpfers im Brennereibetriebe gemacht worden ist. Bei einem Versuche, der unter Verarbeitung von 4 kg Mais u. 80 g Malz angestellt wurde wurden bei Zusatz von Fluorammonium 15% mehr Maltose gebildet, als ohne Fluorammonium, u. der Säuregehalt sank von 8,15 auf 3,9. Der Rohspiritus des Verfahrens riecht reiner, als gewöhnlicher Rohspiritus, etwa so, wie über Holzkohle filtrierter, enthält aber ebenso viel Fuselöl wie gewöhnlicher Rohspiritus. Einen vorteilhaften Einfluſs übt die Flußsäure, resp. die Fluoride, auch auf die Schlempe aus, die lange Zeit aufbewahrt werden kann, ohne stark sauer zu werden; bei der Verfütterung kann der geringe Fluorgehalt nicht schädlich wirken. Das Verfahren ist in Bayern vielfach in groſsen Brennereien eingeführt. (Ztschr. d. landw. Vereins in Bayern; ChZ. **14**. Rep. 266—67.) BODLÄNDER.

Herzfeld, *Darstellung rumartiger Produkte aus Rübensaft, Melasse und Rohzucker.* Bei der Bereitung von Rum wird alte Schlempe zugesetzt, „Dunder" genannt, die viel Buttersäure enthält, u. dadurch die Hefe, die dann in saurer Lsg. wächst, rein erhält. Vf. wollte prüfen, ob durch Zusatz von „Dunder" nicht auch inländische Materialien, wie Melasse oder Rohzucker, zur Darst. von Rum verwendbar gemacht werden könnten; es ergab sich aber bei Melasse u. Rübensaft kein günstiger Einfluſs des Zusatzes, doch ist es möglich, daſs durch denselben aus reinerem Zucker guter Rum bereitet werden kann. Reiner, von Spaltpilzen u. deren Sporen freier Dunder ist für Hefe eine vortreffliche Nährlsg. u. deshalb für die Melassenbrennerei von Bedeutung. (ZZInd. **40**. 645; ChZ. **14**. Rep. 267.) BODL.

R. Wahl und **M. Henius**, *Jahresbericht der Versuchsstation für Brauerei in Chicago.* Vff. berichten über ihre Arbeiten, die sich auf Unters. von Brauereimaterialien und Prodd. sowie auf die Einführung von Reinhefe in den amerikanischen Brennereibetrieb beziehen. (Sep. vom Vf. 3—8.) SACHSSE.

E. Wein, *Zur Salvatorsaison.* Diesjährige Salvatorbiere zeigten folgende Zusammensetzung:

	Münchner Salvator Zacherlbrauerei		Salvator-brauerei	Kronenbräu Augsburg
	Faſs	Flaschen	Schwabing	
Spez. Gew.	1,039	1,0376	1,0343	1,0414
Alkohol	4,10	4,19	4,82	4,56
Extrakt	11,18	11,02	10,30	11,84
Maltose	4,23	4,15	3,54	4,76
Dextrin	4,89	4,87	4,34	5,04
Stickstoff	0,112	0,111	0,124	0,128
Proteïne	0,70	0,694	0,775	0,80
Asche	0,28	0,29	0,30	0,34
Acidität	1,7	1,9	2,0	1,9
Säure (Milchsäure)	0,153	0,171	0,18	0,171
Ursprüngl. Konzentration der Stammwürze	18,83	18,83	18,98	20,27
Vergärungsgrad	40,63	41,48	45,73	41,58.

(AUBRY bemerkt zu diesen Analysen: Wenn man den A.-Gehalt unter Benutzung der angegebenen Extraktzahlen, resp. D. berechnet, so erhält man viel niedrigere

Werte; desgl. berechnet sich aus dem angegebenen A.-Gehalte u. dem Extraktreste eine andere Stammwürze.) (ABH. **30**. 559; VNa. **5**. 70.) PROSKAUER.

A. Rommier, *Über die Darstellung der Weinhefen.* Vf. ergänzt seine früheren Mitteilungen (**89**. II. 271; **90**. II. 181 u. 247.) Gut ausgelesene, von ihren Kernen befreite Trauben wurden zerquetscht u. in kleinen Ballons zur Gärung angesetzt. Von diesen Fll. wurden dann sterilisierte Moste geimpft, indem stets mit dem Mikroskop die darin sich entwickelnden Mikroorganismen kontrolliert wurden. Die Abimpfung auf andere sterile Moste wurde mehrere Male wiederholt. Die weniger widerstandsfähigen Hefen konnten so entfernt werden, u. schliefslich blieb bei dieser fraktionierten Überimpfung nur Saccharomyces ellipsoides übrig. Mit dieser Hefe stellte Vf. nunmehr seine bereits l. c. referierten Gärverss. an. Die Konservierung der rein dargestellten Hefe geschieht ähnlich, wie DUCLAUX es thut, in zugeschmolzenen Gläschen. (JPCh. [5.] **22**. 221—23.) PROSKAUER.

C. J. Lintner, *Zur Kenntnis der sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe in der Gerste, bezw. im Malze und Biere.* Nach Bestimmung von W., N-Substanz, Stärke, Fett, Rohfasser u. Asche verbleibt bei der Analyse der Gerste ein Rest von 2—5% an „stickstofffreien Extraktstoffen", welcher die verschiedensten Stoffe, so Zuckerarten, Gummi- u. Pektinstoffe, umfassen kann. Gerade diese Stoffe, insbesondere die gummiartigen, welche bei der Malzbereitung wesentlich unverändert bleiben und beim Maischen, hauptsächlich beim Maischekochen, direkt ins Bier übergehen, erhöhen die Viskosität, Vollmundigkeit, des Bieres. Beim Ausschütteln von Bier mit Ä. geht in letzteren eine schleimige, froschlaichartige M. über, welche darin suspendiert bleibt und demselben eine aufserordentlich viskose Beschaffenheit verleiht. Nach dem Abdunsten und Auswaschen des Rückstandes hinterbleibt ein gummiartiger, N-freier Körper. Zur Darst. desselben wird 1 Tl. Gerste, bezw. Malz, mit 5 Tln. W. bei gewöhnlicher Temp. 1 Tag digeriert. Man filtriert und wäscht mit W. nach. Der wss. Auszug wird durch Eindampfen stark konz., wobei die Eiweifskörper abgeschieden werden. Man filtriert wieder und fällt mit absoluten A., solange noch ein Nd. entsteht. Dieser wird abgesaugt, mit Ä. nachgewaschen, getrocknet, darauf in W. gel. unter Zusatz von KOH-Lsg. Es entsteht ein flockiger Nd. von Phosphaten u. Pektinstoffen. Man filtriert abermals u. setzt zu dem stark alk. Filtrat $CuSO_4$-Lsg., worauf die CuO-Verb. des Gummi niederfällt. Man wäscht den Nd. durch Dekantieren aus, löst ihn mit konz. HCl und fällt mit absoluten A. mehrmals. Den schliefslich rein weifsen Nd. wäscht man mit absolutem A. und Ä., trocknet ihn zunächst in vacuo, dann bei 110°, worauf man den Gummi als rein weifses, ungemein lockeres Pulver erhält. — Ganz analog, wie bei Gerstenauszügen, verfährt man auch beim Bier; man vermeidet nur die A.-Fällung u. wendet viel $CuSO_4$-Lsg. wegen Ggw. von viel Dextrin an. In 100 ccm vollmundigen Münchener Bieres fanden sich 0,25 g Gummi. Gehaltsbestimmungen in Gerste und keimender Gerste stellt Vf. in Aussicht.

Aus Lsgg. verdampft, bildet das Gummi eine glasartige, durchsichtige, nicht hygroskopische M., l. in k., ll. in h. W., jedoch stets mit schwacher Trübung, ebenso wie das lockere Gummi. Das Gummi ist eine eminent kolloide Substanz. Bräunt sich bei 200° u. wird bei 250—260° unter Entw. eines Brotgeruches zers. Wss. Lsg. reagiert schwach sauer, reduziert FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Erhitzen mit verd. Säuren. Die Substanz dreht links: $[\alpha]_D = -26{,}8°$, nach Einw. von verd. Säuren jedoch rechts (Xylose u. Arabinose?). Zus. C 42,48, 40,83, 39,80%; H 7,38, 7,48, 6,85, stimmt auf die Formel der Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (C = 40, H = 6,66%). Wie alle sogenannten Pentaglykosen liefert das Gummi beim Erhitzen mit H_2SO_4 oder HCl Furfurol. Mit Phloroglucin u. HCl vorsichtig gekocht, giebt der Körper Kirschrotfärbung, mit Orcin und HCl die REICHL'sche Gummireaktion. — Solche Gummi finden sich zweifellos in sämtlichen Getreidearten, auch in der Hefe, wie Vf. nach-

wies. Es bleibt unentschieden, ob und inwieweit dieses Gummi mit O'Sullivan's α- und β-Amylan verwandt ist. Die Unterss. werden fortgesetzt. (ZAng. 1890. 519 bis 522. [Juli] München. Gärungschem. Lab. d. techn. Hochsch.) Hefelmann.

A. Boidin, *Notiz über die Filtration der Grünmalz- und Maiswürzen durch das Chamberland'sche Filter.* Bei Filtration von Maiswürze blieb auf dem Chamberland'schen Filter (**84.** 711; **88.** 1119) eine trübe, sirupartige, gelatinöse M. zurück, welche im W. l. war u. mit Jod die Dextrinreaktion gab. Die ursprüngliche Fl. war klar u. gab keine Rotfärbung mit Jod. Das Chamberland'sche Filter hält also Dextrin zurück. Eine Maltoselsg. enthielt, durch Papier filtriert, 84 Maltose auf 16 Dextrin, durch eine Chamberland'sche Röhre filtriert 88,8 Maltose auf 11 Dextrin; auch bei verd. Lsgg. zeigt sich dieselbe Erscheinung. Eine vergorene Maiswürze mit 37 Maltose auf 63 Dextrin enthielt nach der Filtration durch ein Chamberland'sches Filter 45 Maltose auf 55 Dextrin. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei der Filtration von Fll., in welchen Eiweifskörper gel. waren; Malzauszüge enthielten immer nach der Filtration weniger Eiweifs (0,075 gegen 0,155). Merkwürdigerweise aber hatte ihre diastatische Wirk. nicht abgenommen. Vielleicht ist die Diastase gar kein Eiweifskörper, eine Ansicht, die durch die Angaben von Payen u. Persoz unterstützt wird, wonach Diastase um so reiner ist, je weniger Stickstoff sie enthält (vgl. auch Sirotinin **84.** 711 u. **88.** 1119.) BPar. [3.] **4.** 341—43. Seclin. Distillerie centrale.) Bodländer.

J. Effront, *Wirkung der Mineralsäuren auf die Saccharifikation durch Malz und auf die Gärung der stärkehaltigen Stoffe* (**90.** II. 183 u. 499). Durch Zufügung von Flufssäure wird die verzuckernde Wirk. der Diastase befördert, u. es ist möglich, Maiswürze mit weniger Grünmalz zu versetzen u. doch bessere Ausbeuten an A. zu erhalten, als ohne Flufssäure. Man kann sogar die Verzuckerung bei 60—64° ganz ersparen, wenn man Fluoride zusetzt, weil dann durch diese die schädlichen Fermente getötet werden, u. die Koagulierung eines Teiles der Diastase, die bei den höheren Temperaturen eintritt, vermieden wird. Bei der Vergärung wird nicht die Gesamtmenge der zerstörten Kohlehydrate in A., Buttersäure u. Milchsäure übergeführt; wenn man die von diesen in der vergorenen Maische enthaltenen Mengen auf Stärke umrechnet, bleibt noch ein Verlust, der wahrscheinlich durch direkten Verbrauch seitens unbekannter Bakterien erklärt werden mufs. Vf. glaubt, dafs nicht nur die Säurefermente durch sein Verfahren zerstört werden, sondern auch die Bakterien, welche diesen Stärkeverlust bewirken, u. faſst als Hauptvorteile seiner Methode zusammen die Vermehrung der Ausbeute an A. u. eine grofse Ersparnis an Malz. Als Beweise für die guten Erfolge seiner Methode führt Vf. die Betriebsergebnisse in mehreren Brennereien an. (Msc. [4.] **4.** 1013—22. Brüssel.) Bodländer.

St. Lipkowski, *Über die Einwirkung von Anilin auf weifsgebleichte Baumwolle.* Früher wufste man nicht, warum die zum Drucken bestimmte weifsgebleichte Ware, wenn sie längere Zeit in der Druckerei lag, Rosafärbung annimmt, bis H. Köchlin vor einigen Jahren Anilin als die Ursache dieser Erscheinung erklärte. Vf. stellte in dieser Richtung Verss. an, welche lehren, dafs nicht reines Anilin, sondern chlorsaures Anilin in seinen successiven Veränderungen, wie sie unter der Einw. von HCl, Wärme und Licht erfolgen, die Rosafärbung verursacht. Nicht alle Baumwollsorten sind gleich empfindlich; denn verschiedene Sorten, welche die ganze Bleiche unter Druck bekamen und der nachfolgenden Einw. von Anilinchlorat und salzsaurer Lsg. von vanadinsaurem NH_4 unterworfen wurden, verhielten sich wie folgt:

	Nach 24 Stdn. Einw.	Nach 48 Stdn. Einw.
1. Cops fin Bengale . . .	Rosafärbung	Intensive Rosafärbung
2. Tully good Browungger .	sehr schwache Färbung.	weniger intensiv.
3. Masandara		

4. Chorosan	ist weiſs geblieben	weiſs mit sehr schwachem gelblichen Ton.
5. Taschkent		
6. Good mid. Amerika . .		

Die empfindlichste Baumwolle ist die indische, die an der schnellen Rosafärbung, wie schlechte ägyptische, erkannt werden kann. Zu energische Bleiche, nicht genügendes successives Auswaschen, Bleichen ohne Druck bewirken schnellere Rosafärbung, besonders bei Bengalischer Baumwolle. (ChZ. **14**. 1203—4.) HEFELMANN.

A. Kertész, *Über Anwendung des Diaminschwarz auf Baumwolle. Das Diaminschwarz der Farbenfabrik Leop. Casella u. Comp.*, Frankfurt a. M. kommt in zwei Nuancen R und B als dunkelgraues Pulver in den Handel und ist das zum Patent angemeldete Prod. der Einw. von γ-Amidonaphtolsulfosäure auf diazotiertes Benzidin, demnach ein Benzidinfarbstoff. Es färbt die Baumwollfaser direkt u. zwar in hellen Nuancen grau, in tiefen Nuancen mattgrau. Man löst den Farbstoff in Kondensationswasser und verd. mit h. W. Gefärbt wird in sd. h. Bade, indem man pro Liter W. 3—5 g Soda und 10—15 g Glaubersalz zugiebt; von letzterem bei hellen Nuancen weniger. Bei hartem W., das bei Benzidinfarbstoffen störend wirkt, kocht man dieses erst mit Seife ab. Das besonders echte Diaminschwarz ist wertvoll für graue Töne, Modenuancen und zum Abtönen; schwer gelingt es dagegen, schwarze Nuancen darzustellen. Schwarzähnliche Nuancen erreicht man durch vorheriges Grundieren mit Sumach und Eisen oder durch Nuancieren des gefärbten Diaminschwarz mit grünen basischen Farbstoffen. Gute Resultate sind zu erzielen durch Überfärben der mit Diaminschwarz gefärbten Ware mit Anilinschwarz; hierbei ist nur ein schwaches Anilinoxydationsgemisch vonnöten, so daſs die Nachteile des Angreifens der Faser, Sprödewerden des Materials und Abschmutzens etc. erheblich verringert werden. Besonders geeignet erweist sich das Diaminschwarz für das Färben loser Baumwolle, welche nach dem gewöhnlichen Anilinschwarzfärben kein normal spinnbares Material liefert. Das auf dem nämlichen Prinzip beruhende Überfärben von Congo mit Anilinschwarz nach J. GRUNHUT u. J. A. R. JOURDAN liefert weder eine so schöne Nuance, noch ein so echtes Schwarz. Vf. beschreibt ausführlich das von der Fabrik ausgearbeitete Verfahren zur Erzielung eines absolut nicht abschmutzenden Schwarz für Garne der Strumpf- und Wirkwarenfabrikation. Für Waren, bei denen das Überfärben mit Oxydationsschwarz nicht angängig ist, wie bei loser Baumwolle, wählt man das Einbadverfahren: Lsg. I. 40 l. W., 900 g HCl, 1200 g H_2SO_4, 600 g Anilinöl; Lsg. II. 40 l W., 1200 g $Na_2Cr_2O_7$. Man nimmt pro 1 kg mit Diaminschwarz gefärbte Baumwolle 2 l von jeder Lsg., mischt sie u. bearbeitet darin rasch 1 kg Baumwolle; nachher dämpft man 20 Minuten bei $^1/_4$ At. u. seift. Für Gewebe kann jedes beliebige Fourlardierschwarz benutzt werden, indem es mit ca. 50% coupiert wird. Durch diese Verd. können auch bisher für Anilinschwarz nicht zugängliche Waren mit Diaminanilinschwarz gefärbt werden. Das Verfahren ist auch für Halbseide anwendbar. (ChZ. **14**. 1249—50.) HEFELMANN.

V. H. Soxhlet, *Das Flavin und seine Darstellung.* Über die Darst. des Flavins aus der Quercitronrinde sind die Ansichten sehr verschieden. Dasselbe ist kein Extrakt der vorher von Gerbstoffen befreiten Quercitronrinde, sondern ein Nd. (Lack). Die amerikanische Methode, welche das beste Präparat liefert, besteht im wesentlichen darin, die Rinde mittels einer wss. alkal. Lsg. auszuziehen, letztere nach sorgfältiger Trennung von den Rindenteilen mit Säuren oder sauren Salzen zu behandeln, abermals Filtrieren, Trocknen, Zerreiben des so gewonnenen Prod. Die Extraktion geschieht in geschlossenen Gefäſsen bei 1—$1^1/_2$ atm. Druck in der Art, daſs jeder Extraktor mit dem anderen so verbunden ist, daſs die Farbsäfte kontinuierlich die ganze Batterie (5—6 Appparate) zirkulieren können. Als Alkali verwendet man entweder Soda, Borax oder Ammoniak. Die Filtration, besonders von dem feinen Rinden-

staube, geschieht am besten durch Filterpressen; ist man dabei nicht vorsichtig genug, so befinden sich dann im fertigen Flavin viel höhere Aschenmengen. Eine Spaltung des Quercitrins durch die Alkalien findet nicht statt. Die Behandlung der alkal. Farbsäfte wird am besten mit einem Gemische von 2 Tln. H_2SO_4 in 3 Tln. HCl vorgenommen, welche mitunter mit bestimmten Mengen von Zinn vers. sind. Es soll hierbei eine ziemlich glatte Spaltung des Quercitrins in Quercetin u. Isodulcit, $[C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 2C_6H_{14}O_6$ (?)], stattfinden, während Gerbsäure u. Zucker mit dem Filtrate entfernt werden. Eine vorhergehende Behandlung der Quercitronrinde mit Leimlsg. behufs Entfernung des Gerbstoffes wird nicht angewandt. Beim Erkalten der mit Säuren versetzten Lsg. findet man das Flavin als Lack am Boden. Für die fabrikmäfsige Darst. kocht man die mit Säuren versetzten Säfte $^1/_2$—1 Stde. gut auf, läfst sofort zum Filtrieren pumpen, bringt das Prod. zum Trocknen in heifse Räume, unterwirft es in steinernen Gefäfsen einem leichten Verteilungsprozesse u. verpacktes schliefslich in kleine Holzkistchen. Die Ausbeute an reinem trocknen Flavin beträgt 4—10%, je nach der Qualität des Flavins, welche man herstellen will. Die Preise dafür variieren selbst in Amerika zwischen 18—42 Cents pro engl. Pfund. Vf. hatte Flavinproben untersucht, welche nur aus ganz feiner gebeutelter Rindensubstanz bestanden; andere Sorten waren mit Glaubersalz bis zu 25% versetzt. Ein solches Produkt fühlt sich stets feucht an. Die Farbe des Flavins hat mit der Qualität wenig zu thun; man kann aber sagen, dafs ein lebhafter aussehendes Flavin auch lebhaftere Färbungen geben wird. Der Farbstoff darf nicht völlig in sd. W. l. sein, die Lsg. soll trübe u. blafs sein, bei Zusatz von Aluminiumsulfat keinen Nd. geben, aber sich sofort in ein lebhaftes Gelb verwandeln. Die wss. Lsg. des Flavins verliert, in offenen Gefäfsen aufbewahrt, binnen wenigen Tagen das ganze Färbevermögen. Vers. zur Darst. eines „Quercetin industrielle" durch das umgekehrte Verfahren, wie oben angegeben, also zuerst Extraktion mit Säuren etc. ergab kein färbekräftiges Prod. Durch Oxydation des Flavins mit konz. HNO_3 (36° B.) erhält man ein bedeutend stärker färbendes Präparat u. wesentlich andere Färbungen. (ChZ. **14**. 1345 1346. 4/10.) PROSKAUER.

G., *Zur Wertbestimmung von Eisenmennige.* Da infolge der Oxydation des Eisens durch O der Bleimennige der Anstrich auf Eisenkonstruktionen abblättert, so wird seitens der Behörden und Industriellen Eisenmennige für den Anstrich vorgeschrieben; in Deutschland solche mit wenigstens 80% Fe_2O_3, in Holland u. Belgien mit 66%. Vor allen Dingen soll das verwandte Material frei von Sulfiden u. Sulfaten sein; bevorzugt werden Eisenmennige, welche wenig SiO_2, bezw. Säurerückstand enthalten und geringe D. bei grofser Deckkraft haben. Vf. erhielt bei der Unters. von Handelssorten folgende Zahlen:

	1	2	3	4	5
Säurerückstand . .	65,18%	30,52%	30,52%	14,06%	13,09%
Eisenoxyd . . .	32,00 „	49,10 „	67,21 „	77,70 „	83,00 „
Schwefel	Spur	3,05 „	0,112%	0,142%	Spur.

Bei Probe 1 waren 80% Eisenoxyd garantiert worden. (ChZ. **14**. 1204.) HEFELM.

A. Pétry, *Die Wiederherstellung braun gewordenen Eikonogens.* Man l. das Eikonogen in W. u. fällt kalt mit Weinsäure unter gutem Umrühren; den Nd. sammelt man auf einem Filter u. trocknet ihn an der Luft; es sind feine, schwach rosa gefärbte Blättchen, die sich an der Luft nicht verändern u. in reinem W. unl., in Natriumsulfit enthaltendem l. sind. Vf. nennt die so erhaltene Substanz „Eikonogenoxyd". Zur Herstellung der Entwickelungsfl. l. man 5 g desselben mit 30 g Natriumsulfit u. 50 g Natriumcarbonat in 500 g W. Das Bad hält sich mehrere Tage selbst in offener Kuvette gut u. giebt gut gefärbte Negative. Event. kann man etwas Bromkaliumlsg. zusetzen. Auch durch Mineralsäuren kann man das „Eikonogenoxyd" aus

den Lagg. ausfällen. Eine andere Methode zur Reinigung des Eikonogens besteht darin, dasselbe in der Hitze in einer gesättigten Lsg. von Natriumsulfit zu lösen u. das in der Kälte auskrystallisierende zu sammeln u. zu trocknen. (Progrès phot. 1890. 110; PX. **31**. 273—75.) BODLÄNDER.

Alexander Veith, *Über Erdöltrübungen*. Es kommt häufig vor, daſs gereinigtes Petroleum beim Stehen in Fässern trübe bis undurchsichtig wird u. dann schlecht mit zuckender u. rauchender Flamme brennt. Die Trübung verschwindet oft durch den bloſsen Einfluſs der Luft u. vielleicht auch des Lichtes. Durch sehr heftiges Schütteln mit Natronlauge gelingt es, solchem Petroleum Säuren zu entziehen, die aus der alkal. Lsg. durch HCl gefällt werden u. einen Gehalt an Schwefel u. organ. Substanz haben. Auch durch Chlorbarium können die organischen Sulfosäuren dem Erdöle entzogen werden. Um die Trübungserscheinungen zu vermeiden, wird das Destillat des Rohöles vor der Behandlung mit Schwefelsäure mit etwa 1% Natronlauge, D. 1,34, kräftig u. andauernd gemischt. Nachdem sich die Natronlauge abgesetzt hat, wird mit H_2SO_4 behandelt; die Säure wird durch viel W. ausgewaschen u. dann wieder mit einer kleinen Menge konz. Natronlauge gemischt. Man läſst wieder absetzen u. wäscht mit W. (D. **277**. 567—71.) BODLÄNDER.

Alexander Veith, *Bildung des Erdöles*. Durch die Verss. von ENGLER (**88**. 967. **89**. I. 464) ist es erwiesen, daſs das Petroleum tierischen Ursprungs ist. Dabei denkt sich ENGLER den Gang etwa so, daſs bei der Verwesung der tierischen Leiber nur die Fettstoffe zurückbleiben, die dann unter dem Drucke der Gase und der Wärme eine Spaltung in Fettsäuren und Glycerin erfahren, von welchen erstere wieder in KW-stoffe u. W. gespalten werden. Die Überführung der Fettsäureglyceride in die KW-stoffe des Petroleums kann auch in der Weise vor sich gegangen sein, daſs die Fette unter dem Drucke eine Zers. in Glycerin u. Fettsäuren erlitten, das Glycerin ging dann in Akroleïn über, u. dieses könnte sich dann zu Benzol unter Wasserabspaltung kondensieren. Die Fettsäuren dagegen erlitten eine Spaltung in CO_2 u. KW-stoffe. Letztere dissociierten, wobei die für das Petroleum charakteristischen KW-stoffe gebildet wurden. Die CO_2 dagegen konnte durch die während der Dissociation der KW-stoffe in statu nascendi befindlichen H-Atome reduziert werden zu CO und zu flüchtigen KW-stoffen, so daſs das Auftreten von CO_2 und CO bei den Verss. ENGLER's (die dieser als nebensächlich ansieht) unter Umständen als ein unbedingter Faktor und Begleiter der sich bildenden KW-stoffe zu betrachten wäre. (ChZ. **14**. 1368. 8/10.) SACHSSE.

Patente.

J. E. Stroschein, Berlin, *Erzeugung von Mustern auf Geweben und dergleichen mittels Vexierfarben*. Die zu behandelnden Stoffe werden mit einer Lsg. von Harz in Benzin getränkt, in welcher spirituslösliche Anilinfarbstoffe staubfrei gepulvert suspendiert sind, so daſs nach dem Verdunsten des Benzins die Farbstoffe als fast kaum bemerkbarer Staub auf den Stoffen haften, u. dann, sobald man die Färbung eintreten lassen will, mit einer alkoholhaltigen Flüssigkeit, z. B. Kölnischem Wasser, überstäubt, wobei die Anilinfarbstoffe sich in Alkohol auflösen und dadurch die Färbung bewirken. Mit Hilfe derartig imprägnierter Stoffe, welche scheinbar farblos sind und erst durch Besprengen eine Farbe erhalten, lassen sich mannigfaltige Überraschungen hervorrufen. (Pbl. **11**. 623. DRP. 52575. 26/5. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 12. Okt. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 20. 12. November.

Anorganische Chemie.

R. Knietsch, *Über die Eigenschaften des flüssigen Chlors.* Nachdem seitens der „Badischen Anilin- u. Sodafabrik" flüssiges Chlor technisch bereitet und in den Handel gebracht wurde, war es auch von praktischem Interesse, diesen Körper als Fl. näher zu untersuchen, und wurden hierbei folgende Resultate erhalten: 1. In dickeren Schichten ist die Fl. gelb mit einem Stich ins Orange. Im Absorptionsspektrum sind die blauen u. violetten Strahlen vollständig ausgelöscht, Rot, Orange, Gelb und Grün dagegen unverändert. 2. Die Bestimmungen der Dampfspannungen des flüssigen Chlors unterhalb seines Siedepunktes (K. −33,6°) geschahen nach einer statischen Methode durch Verbindung eines mit flüssigem Chlor teilweise gefüllten, in einem Bade sich befindlichen Glaskölbchens mit einer Quecksilbermanometerröhre, Bestimmung der Temperatur des Bades und der Höhe der Quecksilbersäule. Das Quecksilber war, um es vor der Einwirk. des Chlors zu schützen, mit etwas konz. Schwefelsäure überschichtet. Als Badflüssigkeit diente bei −60° flüssiges Chlor, in welches trockene Luft eingeleitet wurde, von −60 bis −88° ebenfalls flüssiges Chlor unter Zusatz von mehr oder weniger fester Kohlensäure. Die gefundenen Werte (s. u. Tabelle) ergeben eine Kurve, an welcher sich gröfsere Ungenauigkeiten bei höheren Temperaturen wahrnehmen lassen. 3. Die Bestimmung des Druckes des flüssigen Chlors von seinem Siedepunkte bis 40° C. geschah in einem geeigneten Apparate durch Messung einer gehobenen Quecksilbersäule, die Bestimmung des Druckes bei höheren Temperaturen in einem an seinem unteren Teile umgebogenen, starkwandigen, eisernen Rohr, an dessen einem Schenkel ein Stahlrohrmanometer befestigt war. Die aus den gefundenen Werten sich ergebende Kurve wurde in drei Abschnitte geteilt, und berechnen sich für die einzelnen Kurvenstücke folgende Formeln: Temperaturen auf der X-Axe, Drucke auf der Y-Axe. 1. für das Kurvenstück von −33,6° bis ± 0°: $y = 760 + 32{,}9127\,x + 0{,}810597\,x^2$; $x = t + 33{,}6$; 2. von ± 0° bis + 40°; $y = 2781 + 82{,}30166\,x + 1{,}5370293\,x^2$; $x = t$; 3. von +40° bis +146°, Druck in Atmosphären angegeben:

$$y = 11{,}5 + 0{,}192966\,x + 0{,}005365\,x^2;\ x = t - 40.$$

Die gefundenen Werte s. u. Tabelle. 4. Die kritische Temperatur des flüssigen Chlors liegt bei 146°. Sie läfst sich ähnlich wie der Schmelzpunkt einer Substanz in durch Platindraht an ein Thermometer befestigten Röhrchen bestimmen and kann, da dieselbe bei Verunreinigungen sich ändert, als ein Kriterium der Reinheit vergasbarer Substanz dienen. 5. Die Bestimmungen des Volumgewichtes des flüssigen Chlors bei verschiedenen Temperaturen führten durch Eintragen der Werte in ein Koordinatensystem (X-Axe = Temperaturen; Y-Axe = spez. Gew.), zu einer Kurve für welche sich die Formel:

$$y = 1{,}6583346 - 0{,}002003753\,x - 0{,}0000045596743\,x^2;$$

$x = t + 80$, ergiebt. Die beobachteten und berechneten Werte von y zeigen gute Übereinstimmung; Z. B. für $t = + 5{,}25°$ wurde beobachtet $y = 1{,}4541$; berechnet $y = 1{,}4544$.

Tabelle.

Temperatur.	Druck.	Spez. Gew.	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient.
—102°	fest	—	
— 88°	37,5 mm Hg	—	
— 85°	45,0 „ „	—	
— 80°	62,5 „ „	1,6602	
— 75°	88,0 „ „	1,6490	
— 70°	118 „ „	1,6382	
— 65°	159 „ „	1,6273	
— 60°	210 „ „	1,6167	
— 55°	275 „ „	1,6055	0,001409.
— 50°	350 „ „	1,5945	
— 45°	445 „ „	1,5830	
— 40°	560 „ „	1,5720	
— 35°	705 „ „	1,5589	
— 33,6°	760 „ „	1,5575	
— 30°	1,20 Atm.	1,5485	
— 25°	1,50 „	1,5358	
— 20°	1,84 „	1,5230	
— 15°	2,23 „	1,5100	0,001793.
— 10°	2,63 „	1,4965	
— 5°	3,14 „	1,4830	
± 0°	3,66 „	1,4690	
+ 5°	4,25 „	1,4548	0,001978.
+ 10°	4,95 „	1,4405	
+ 15°	5,75 „	1,4273	0,002030.
+ 20°	6,62 „	1,4118	
+ 25°	7,63 „	1,3984	0,002190.
+ 30°	8,75 „	1,3815	
+ 35°	9,95 „	1,3683	0,002260.
+ 40°	11,50 „	1,3510	
+ 50°	14,70 „	1,3170	0,002690.
+ 60°	18,60 „	1,2830	
+ 70°	23,00 „	1,2430	0,003460.
+ 80°	28,40 „	1,2000	
+ 90°	34,50 „		
+100°	41,70 „		
+110°	50,80 „		
+120°	60,40 „		
+130°	71,60 „		
+146°	93,50 „ kritischer Punkt.		

(A. **259**. 100—24. 25/7. [22/5.] Ludwigshafen a. Rhein. Badische Anilin- und Sodafabrik.) WACHTER.

Curtius, *Stickstoffwasserstoffsäure.* Die höchst interessante Verb., von deren Entdeckung die erste Mitteilung auf der Naturforscherversammlung in Bremen gemacht worden ist, ist ein Gas der Zus. N_3H mit der Konstitution: $\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}>NH$, also ein Azoimid; es hat stechenden Geruch u. bildet an der Luft weiße Nebel. In W. l. es sich, u. die Lsg. reagiert stark sauer. Die *Stickstoffwasserstoffsäure* hat große Analogie mit den Halogenwasserstoffen, sie l. Metalle rasch unter Wasserstoffentwickelung auf; von Salzen wurden das Bariumsalz, BaN_6, das Merkurosalz, Hg_2N_6,

u. das Silbersalz dargestellt. Die beiden letzteren sind stark explosiv, u. 1 mg Stickstoffsilber bewirkte bei der unter heftigem Knall sich vollziehenden Explosion durch einen warmen Glasstab einen tiefen Eindruck in dem unterliegenden Eisenbleche.

Für die Darst. der Verb. ging der Vf. von dem von ihm dargestellten Hydrazin, N_2H_4, aus (**88.** 1612). Dessen Hydrat reagiert mit Benzoylglykolsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.O.CH_2.COOH + 2N_2H_4.2H_2O = C_6H_5.CONHNH_2 + NH_2NHCH_2.COOH + 5H_2O.$$

Läfst man auf das neben *Hydrazinessigsäure* entstehende *Benzoylhydrazin* salpetrige Säure einwirken, so entsteht zunächst *Nitrosobenzoylhydrazin*, $C_6H_5CON<^{NO}_{NH_2}$, welches unter Wasserabspaltung in *Benzoylazoimid* übergeht, $C_6H_5.CON<^{N}_{N}$. Durch Verseifung mit Natronlauge entsteht benzoësaures Natrium u. Stickstoffnatrium:

$$C_6H_5.CON<^{N}_{N} + 2NOH = C_6H_5.COONa + NaN<^{N}_{N}.$$

Aus dem Natriumsalze entweicht die freie Säure bei Behandlung mit H_2SO_4. — Der Vf. glaubt, dafs Körper aufgefunden werden, die noch mehr Stickstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten. (PZtg. **35.** 623.) BODLÄNDER.

—n. *Darstellung einer reinen Tierkohle.* Das bei Einw. von HCl auf käufliches Ebur ustum entstehende saure Kalkphosphat hängt der Kohle sehr fest an u. kann nur sehr schwer ausgewaschen werden. Wäscht man zuerst mit gewöhnlichem W., so hört die Phosphorsäurereaktion in der Fl. sehr schnell auf, gieſst man dann destilliertes W. auf, so tritt die Rk. wieder auf u. wird nicht merklich schwächer, auch wenn man zu einem Kilogramm 100 kg dest. W. gebraucht. (ApZ. **5.** 613.) BODLÄNDER.

Lecoq de Boisbaudran, *Äquivalent der Terbinerden.* Vf. hat das Aq. der Erde $Z\beta_2O_3$ bestimmt, indem er dieselbe in das Sulfat $Z\beta_2O_3{,}3SO_3$ ($SO_3 = 40$) überführte. Als Aq. ergab sich 122,32, woraus für $Z\beta$ das Atomgewicht 159,48 folgt. (Cr. **111.** 474. [29/9.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

R. Prendel, *Die Krystallform des Monolaktons der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure*, $C_7H_{10}O_5$. *Mit einem Holzschnitte.* Die von H. ZELINSKY aus wss. Lsg. erhaltenen Krystalle sind rhombisch, von tafelförmigem Habitus mit $a:b:c = 0{,}61862:1:1{,}49386$; optische Axenebene parallel 100; Axenwinkel sehr groſs; positive Doppelbrechung. (ZKr. **18.** 279. 30/9. Odessa). NIES.

P. Beyer, *Krystallographische Untersuchungen von Terpenderivaten.* (ZKr. **18.** 296—309. 30/9. Breslau. — C. **90.** II. 489). NIES.

C. H. Bothamley u. **G. R. Thompson**, *Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf organische Säuren und auf Wasser.* Die Einw. von PCl_3 auf organische Säuren verläuft nicht, wie allgemein angenommen wird, nach der Gleichung:

$$3RCOOH + PCl_3 = 3RCOCl + P(OH)_3.$$

Bei der Essigsäure findet, wie schon THORPE gezeigt hat, die Rk. statt:

$$3CH_3.COOH + 2PCl_3 = 3CH_3.COCl + P_2O_3 + 3HCl;$$

sowie aber ein Überschufs von Essigsäure oder PCl_3 vorhanden ist, finden sekundäre Rkk. statt, bei denen sich etwas von dem gelben Oxyd P_4O bildet. Noch mehr von dem letzteren entsteht bei der Rk. mit Propion- u. Buttersäure. Bei der Einw. von

Benzoësäure auf PCl_3 überwiegen die sekundären Rkk. noch mehr, u. hierbei entsteht etwas phosphorige Säure. Bei Einw. von viel W. findet die Umsetzung statt: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$. Ist aber das Chlorid im Überschusse, so reagiert dies mit der phosphorigen Säure, unter Bildung von P_4O u. zuweilen von freiem Phosphor. In den kühleren Teilen des Gefäßes entsteht manchmal die l. Modifikation von P_4O oder P_4OH, welche bei Erwärmung auf 70° unl. wird. Im allgemeinen scheint die Rk. stattzufinden:

$$3RCOOH + 2PCl_3 = 3RCO.Cl + P_2O_3 + 3HCl.$$

Sekundäre Umsetzungen nehmen umsomehr überhand, je höher das Molekulargewicht der Säuren in der Fettsäurereihe ist, und noch stärker bei der Benzoësäure, so daß die Einw. von PCl_3 nur bei den niedrigsten Gliedern der Essigsäurereihe als eine gute Methode zur Darst. von Säurechloriden anzusehen ist. (British Association, Leeds, Section B; ChN. **62**. 191.) BODLÄNDER.

Th. Marie, *Über die Darstellung der Cerotinsäure.* Läßt man eine h. alkoh. Lsg. unreiner Cerotinsäure in der Ruhe erkalten, so scheidet sich das Myricin am Boden des Gefäßes in fest anhaftenden Krusten aus, während die Cerotinsäure im A. als weiche, bewegliche M. suspendiert bleibt. Davon ausgehend, stellte Vf. Cerotinsäure dar, indem er am Rückflußkühler 125 g Wachs 2 Stdn. lang mit 3 l A. auf 23° erwärmte u. nach dem Erkalten den A. mit der Cerotinsäure abgoß. Man filtriert den A. ab, destilliert ihn nach Sättigung mit Natronlauge u. behandelt mit dem Destillat das an Myricin angereicherte Wachs auf gleiche Weise. Nach viermaliger Behandlung hat man so dem Wachs die Hauptmenge der Cerotinsäure entzogen; man l. dieselbe in der Wärme in A., läßt, ohne umzurühren, erkalten u. gießt die gelatinöse Mischung aus Cerotinsäure mit A., von dem Myricin ab und reinigt durch Umkrystallisieren, Überführen in das Bleisalz u. Behandlung desselben mit Ä. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure ist völlig rein und hat F. 78°. (JPCh. [5.] **22**. 343—44. Lab. von JUNGFLEISCH.) BODLÄNDER.

Robert Otto und **Wilhelm Otto**, *II. Bildung von Estern und Anhydriden mittels Chlorkohlensäureäthyläther.* Nachdem von R. OTTO und A. RÖSSING (B. **18**. 2493) nachgewiesen war, daß Chlorkohlensäureäther und benzolsulfinsaures Natrium hauptsächlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + C_6H_5SO_2C_2H_5$$

unter Bildung des Benzolsulfinsäureäthyläthers reagieren, untersuchten Verff. die esterifizierende Wirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers (Chlorameisensäureäthyläther) auf die Alkalisalze anderer organischer Salze u. erhielten folgende Resultate: 1. Chlorkohlensäureäthyläther giebt mit Salzen organischer einbasischer Säuren deren Äthylester, indem gleichzeitig freie Säure, resp. deren Anhydrid gebildet wird. Wahrscheinlich entsteht hierbei eine intermediäre Carboxäthylverb. der Formel $R'COO.COOC_2H_5$ (R' = ein einwertiger KW.-stoffrest), welche dann nach der einen oder der anderen der Gleichungen zerlegt wird:

$$R'COO.COOC_2H_5 = CO_2 + R'COOC_2H_5;$$
$$2R'COO.COOC_2H_5 = CO_2 + (C_2H_5)_2CO_3 + R'CO—O—COR';$$
$$2R'COO.COOC_2H_5 + H_2O = 2CO_2 + 2C_2H_6O + R'CO—O—COR';$$
$$R'COO.COOC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + R'.COOH.$$

Untersucht wurden auf diese Rk. Salze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Isovaleriansäure, Stearinsäure, Benzoesäure, m-Toluylsäure und Phenylessigsäure. Die Rk. wurde teils bei Ggw. von Weingeist, teils unter Ausschluß desselben bewerkstelligt u. z. B. mittels Chlorkohlensäureäther und Natriumacetat unter CO_2-Entwicklung als Prodd. Essigsäureäthyläther (K. 78°) u. Kohlensäureäther erhalten.

2. Mit zweibasischen Säuren erzeugt Chlorkohlensäureäthyläther nach den bis jetzt angestellten Verss. deren Monoäthylester oder freie Säure, indem eine zunächst entstehende Verbindung der Formel: $R''(COO.COOC_2H_5)_2$ nach folgenden Gleichungen zerlegt wird:

$$R''<\begin{matrix}COO.COOC_2H_5\\COO.COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = 2CO_2 + C_2H_6O + R''<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix};$$

$$R''<\begin{matrix}COO.COOC_2H_5\\COO.COOC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = 2CO_2 + 2C_2H_6 + R''(COOH)_2.$$

(R'' = ein zweiwertiger KW-stoffrest.) Eine alkoh. Lsg. von z. B. bernsteinsaurem Kalium (lieferte mit Chlorkohlensäureäther in heftiger Rk. CO_2, Alkohol, freie Bernsteinsäure und Bernsteinsäureäther, $HOCO.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$. Unters. wurden noch Salze der Oxalsäure, o-Phtalsäure u. Salicylsäure. (Ar. **228**. 499—516. 11/10. [16/8.] Braunschweig. Lab. d. synth. u. pharm. Chemie d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Ed. Ritsert, *Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette.* (Schluſs v. **90**. II. 575.) Vf. berichtet über die Verss. mit verschiedenen Gasen, Luft, O, CO_2 etc., unter Einw. und Ausschluſs der Feuchtigkeit und des Sonnenlichtes. Luft und O wurden in den belichteten Kolben in feuchtem u. trockenem Zustande sehr energisch absorbiert, während in den geschwärzten Kolben absolut keine Absorption stattfand. Bei CO_2 begünstigte die Lichtwirkung die Absorption nur wenig; denn unter Lichtabschluſs wurde fast dieselbe Menge absorbiert. Es ergab sich, daſs reines Schweinefett, einerlei ob feucht oder wasserfrei, steril oder nicht steril, durch Luft und noch viel rascher durch reinen O unter gleichzeitiger Einw. des Lichtes oxydiert wird und dadurch den charakteristischen, ranzigen Geruch und Geschmack erhält. Fett unter gleichen Verhältnissen unter reinem N oder H aufbewahrt, wird nicht ranzig. CO_2 wird stets absorbiert, aber in verhältnismäſsig geringer Menge; das Fett wird nicht ranzig, sondern im Gegenteil etwas fade und talgig. — Sterile Butter und Butterfett verhielten sich trotz des Gehaltes an N-haltigen Substanzen u. Salzen genau wie das Schweinefett. Den Grund, daſs schlecht ausgeschleuderte Butter, welche noch viel Molken enthält, schnell ranzig wird, sucht Vf. in der Ggw. freier Milchsäure, die auf das Fett in Verb. mit dem Luftsauerstoff zers. wird.

Als dritte Hauptfrage behandelte Vf. diejenige, betr. der Rolle der Mikroorganismen bei der weiteren Zers. der Fette, nachdem festgestellt war, daſs Mikroorganismen das Ranzigwerden von reinem Fett nicht bedingen. Es ergab sich, daſs Hefen, Kokken und namentlich Schimmelpilze sich in ranzigem Fett weiter entwickeln, daſs bei Ggw. gröſserer Mengen von freier Fettsäure dagegen das Leben der Pilze erlischt. — Schlieſslich wendet sich Vf. noch gegen die Behauptung GOTTSTEIN's, daſs nur anaerobe Bakterien Fett ranzig zu machen vermöchten, und daſs Bakterien durch Fette hindurchwandern könnten.

Die Untersuchungsergebnisse über das Ranzigwerden der Fette faſst Vf. in folgende Sätze zusammen: 1. Das Ranzigwerden von reinem Schweinefett wird nicht durch Bakterien, weder aerobe noch anaerobe verursacht. Das vor Licht und Luft geschützte Fett bleibt vollkommen intakt. 2. Fermentwirkung ist ebenfalls nicht anzunehmen, da steriles, mehrere Stunden auf 140° erhitztes Fett im geschlossenen Gefäſse unter Einw. von Licht und Luft ranzig wird. 3. Feuchtigkeit ist kein notwendiger Faktor beim Ranzigwerden, denn gerade trockenes Fett wurde unter Lichteinw. intensiver ranzig, als mit W. beladenes. 4. Das Ranzigwerden reinen Fettes ist ein direkter Oxydationsprozeſs, durch den Luftsauerstoff, unabhängig von Organismen. Proportional der Lichteinw. verläuft der Prozeſs schneller. 5. O wird unter Lichtausschluſs gar nicht absorbiert, macht Fett auch nicht ranzig. 6. Licht allein macht bei O-, bezw. Luftabschluſs Fett nicht ranzig. 7. Im Dunkeln wurde reines Schweinefett innerhalb von 2 Monaten nicht ranzig; die CO_2 der Luft im Dunkeln

wirkt ebenso ein wie reine CO_2, nur schwächer. 8. CO_2 wird von Fett im Dunkeln und im Licht in relativ kleinen Mengen absorbiert. Das Fett wird talgig, aber nicht ranzig. 9. N u. H sind im Licht u. im Dunkeln indifferent gegen Fett. 10. Reines Butterfett verhält sich genau wie reines Schweinefett. 11. Auf ranzigen Fetten vermögen aerobe u. anaerobe Bakterien zu leben, aber nicht bei Ggw. von zu viel freien Fettsäuren (z B. bei ranzigem Palmöl). 12. Für die Praxis ergiebt sich die Folgerung, daſs zur Verhütung des Ranzigwerdens der Fette als erste Bedingung absoluter Luftabschluſs nötig ist. Wenn dieser Anforderung genügt wird, so ist es einerlei, ob die Fette dem Licht ausgesetzt sind oder nicht. (Naturw. W. 5. 364—66. 374—75. Gieſsen. Hyg. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

G. Lösekann, *Zur Kenntnis des Formaldehyds.* Vf. hat den *Paraformaldehyd* näher studiert, der bekanntlich durch Ausscheidung aus konz. wss. Formaldehydlsgg. oder durch Eindampfen derselben, bis nach dem Erkalten Erstarrung eintritt, als weiſse M. von Butterkonsistenz mit ca. 70% Formaldehyd erhalten wird. Durch Lösen in h. A. u. schnelles Erkalten der Lsg. gewinnt man Paraformaldehyd rein; oder man verreibt die ursprüngliche M. innig mit A., preſst ab u. wiederholt dieses Verfahren mindestens noch zweimal, ersetzt A. schlieſslich durch Ä., verreibt die M. und trocknet im trockenen Luftstrome. Man erhält ein weiſses, in h. W. ll. Pulver, das nach längerem Erhitzen der wss. Lsg. sich in der Kälte nicht mehr abscheidet. Vf. erhielt in maximo durch Titration nach LEGLER einen Formaldehydgehalt von 92,7% und nahm ein W.-Verlust dabei wahr. Die Formel $6C_2HO.H_2O$ verlangt 90,9%. Aus der Zahl 92,7 folgert Vf. die Konstitutionsformel:

$$HOC_2HOC_2HOC_2HOC_2HOC_2HOC_2HOOH$$

für den Paraformaldehyd und, da der letztere durch W.-Austritt über H_2SO_4 im Trockenschrank oder durch HCl in sog. Trioxymethylen übergeht, so spricht Vf. dieses letztere mindestens als *Hexaoxymethylen* an und betrachtet den Paraformaldehyd als *Hexaoxymethylenhydrat.* Durch Einleiten von HCl-Gas in wss. Formaldehyd erhielt Vf. eine dünnflüssige M., deren Analyse meistens auf das Verhältnis 3 Mol. C_2HO: 2 Mol. HCl stimmte, und welche durch wenig W. in Hexaoxymethylen verwandelt wurde. Der Rückstand der Dest. dieser Verb. ergab beim Schütteln mit W. einen Körper der Zus. $C_2HO.HCl$, den Vf. als *Monochlormethylalkohol* auffassen möchte. Gekochter oder dest. Formaldehyd lieferte bei Einw. von HCl Substanzen der Zus. $6C_2HO.5HCl$ bis $12C_2HO.11HCl$. Das sich beim Einleiten von HCl in gröſsere Mengen C_2HO zuerst abscheidende Prod. zeigte stets die Zus. $2C_2HO.HCl$ u. erwies sich als *Oxychlormethyläther.* Letzterer, besonders aber der Monochlormethyläther, reagiert direkt unter Bildung von HCl auf alle HO-Gruppen; bei Metallalkoholaten scheint die Gruppe C_2HOH an die Stelle des Metalles zu treten. Der Körper reagiert auch auf Ammoniakreste u. vielleicht auch, in Ggw. von $AlCl_3$, auf aromatische KW-stoffe. Da HCl u. C_2HO in lebenden Pflanzen, letzterer vermutlich als Methylenglykol, vorkommen, so spielt der Monochlormethylalkohol vielleicht im Pflanzenwachstum eine Rolle. In wss. Formaldehydlsgg. sind nach dem Vf. nur Methylenglykol, dessen Ggw. schon KRAUT annahm, u. Dioxymethyläther enthalten, nur in höchst konz. Zustande kann etwas Hexaoxymethylenhydrat gel. sein. Auch die Hexamethylenaminbildung spricht dafür, daſs keine höheren Polymerisationen in Lsg. sind, da schon das Mol. $3C_2HO$ eine gesättigte N-Verb. liefern kann, u. es unerklärlich wäre, warum sich $6C_2HO$ mit $4NH_3$ verbinden. Die Einw. von HCl beweist, daſs die Hydroxyle im Methylenglykol schwerer durch andere Gruppen ersetzbar sind als im Dioxymethyläther, während sich Glykol zum Äther leicht kondensieren läſst, so daſs die Kondensation vielleicht durch NH_3 eingeleitet wird, indem sich aus 1 Mol. Äther u. 1 Mol. NH_3 die Gruppen $CH_2{=}N{-}CH_2OH$ bilden und je 3 sich wieder mit 1 Mol. NH_3 zu *Hexamethylenamin* der Konstitution:

$$N\begin{cases} CH_2-N = CH_2 \\ CH_2-N = CH_2 \\ CH_2-N = CH_2 \end{cases}$$

kondensieren. Diese Formel erklärte die Eigenschaften der Base, z. B. die Bildung der Additionsprodd. wie des Hexamethylenamintetrasilberbromids in befriedigender Weise. (ChZ. **14**. 1408—9.) HEFELMANN.

C. Hartwich, *Über die Schleimzellen der Salepknollen.* Bezüglich der Entstehung des Schleims der Schleimzellen der Salepknollen u. seiner Struktur ergeben die Unterss. von SCHMIDT (A. 1844. 41), FRANK (BJ. **5**. 161), ARTHUR MEYER (Ar. 1886. 325) u. anderer Forscher verschiedene Resultate. Die Entstehung des Schleims nach FRANK stimmt mit der vom Vf. bei den Schleimzellen der Meerzwiebel (Ar. 1879) beobachteten überein, während die von A. MEYER beschriebene sehr an die Schleimzellen der Cacteen (LAUTERBACH) erinnert. Nach FRANK ist der Schleim der ausgewachsenen Zellen ein homogener Tropfen oder Klumpen ohne jegliche Struktur, unter Umständen ein Krystallbündelchen enthaltend; nach MEYER sind die Erscheinungen andere und mit den vom Vf. beobachteten teilweise übereinstimmend, erfahren aber eine andere Deutung. 1. Hinsichtlich der Entstehung des Schleimes fand Vf. an den jungen Knollen von Orchis latifolia, daſs die erste Ansammlung desselben stets im Zentrum der Zelle um das Raphidenbündel in einem geschlossenen Tropfen stattfindet. Durch Unregelmäſsigkeit in der Ausbreitung dieses Tropfens und nicht durch Zusammenschlieſsen mehrerer Tropfen (Cacteen) werden Protoplasmateile (Zellkern, Stränge) eingeschlossen. Die Protoplasmastränge laufen nicht immer auf das zentrale Raphidenbündel zu u. fehlen in älteren Zellen, wahrscheinlich infolge von Umwandlung in Schleim. Schleim findet sich auch in Zellen, welche kein Krystallbündelchen enthalten. Die Substanz zwischen den Plasmafäden ist nach Vf. kein Schleim, sondern wss. Zellsaft. 2) Hinsichtlich der Beschaffenheit der ausgewachsenen Schleimzellen sind die Beobachtungen an frischem, an mit A. und an mit Schwefelsäure behandeltem Material verschieden. a) *Frisches Material*: Ein peripherisches Plasmanetz erscheint als Rest des von dem Schleimtropfen verdrängten Protoplasmas. Der Schleim ist durchaus homogen, und sind weder Protoplasmafäden, noch eine zentrale Höhlung vorhanden. b) *Alkoholmaterial*: Der Schleimklumpen hat sich etwas von der Wand zurückgezogen u. zeigt höckerige Konturen. Ein dunkleres Zentrum desselben ist aus kleinen Bläschen oder Körnchen zusammengesetzt, und kommt diese Erscheinung durch die wasserentziehende u. damit kontrahierende Kraft des A. zu Stande. — 3) Farbenreaktionen des Schleims: a) mit Jod u. Schwefelsäure: gelb; daher echter Schleim u. kein Celluloseschleim; b) mit wss. Eosinlsg: gelbrot resp. rosa; c) mit Kongorot bei Schnitten, welche in A. gelegen hatten: orangerot. (Ar. **228**. 563—572. 11/10. [3/8.]) WACHTER.

E. Bergmann, Hamburg. *Verbesserungen in der Fabrikation oder Darstellung von Cyanverbindungen aus Ferrocyanverbindungen.* Ferrocyankalium setzt sich in Ggw. von etwas freier Säure mit Silber- oder Cuprosalzen nach den Gleichungen um:

$$K_4Fe(CN)_6 + 6AgNO_3 = 6AgCN + 4KNO_3 + Fe(NO_3)_2,$$
$$Cu_4Fe(CN)_6 + Cu_2Cl_2 = 3Cu_2(CN)_2 + FeCl_2.$$

Wendet man Cuprisalze an, so werden diese durch Reduktionsmittel, wie SO_2 etc., reduziert. Aus den Cyaniden des Silbers oder Kupfers erhält man durch Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden Doppelsalze, z. B.:

$$2Cu_2(CN)_2 + BaS = Cu_2(CN)_2 + Ba(CN)_2 + Cu_2S,$$

oder durch Umsetzung mit Ferrocyankalium ebenfalls Doppelsalze von Kupfer- und Kaliumcyanid neben Ferrocyankupfer, welches für erneute Umsetzung im Sinne der ersten Gleichung dient:

$$3Cu_2(CN)_2 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_4Fe(CN)_6 + Cu_2(CN)_2.4KCN.$$

(EP. 4095. 15/3.; JSI. **9**. 861.) BODLÄNDER.

O. Srpek, *Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Sowohl beim Behandeln von Benzylchlorid bei Ggw. von Jod mit Brom im Dunkeln, als auch bei der Chlorierung von p-Bromtoluol im direkten Sonnenlichte wurde kein p-Brombenzylchlorid, sondern in beiden Fällen eine krystallisierte Verb. (F. 59, resp. 52°) erhalten, welche im wesentlichen p-Brombenzylbromid war. Letzterem hafteten schwer zu beseitigende, halogenreichere Verunreinigungen an. Demnach können sich Chlor u. Brom auch in aromatischen Verbb. gegenseitig verdrängen u. die verdrängten Elemente gleichfalls substituierend auftreten, eine Annahme, welche aber die gleichzeitige Entstehung eines zweifach gechlorten Toluols bedingt. Für die Anwesenheit von vielleicht p-Chlorbenzylchlorid spricht, daſs die öligen Nebenprodd. beim Kochen mit alkoh. Silbernitrat relativ viel mehr Chlor abgeben, als die krystallisierte Substanz. Die Rkk. können folgendermaſsen verlaufen: Bromtoluol u. Chlor geben zunächst Brombenzylchlorid oder Chlorbenzylchlorid. Das Brombenzylchlorid wird durch Chlor in Chlorbenzylchlorid verwandelt, worauf das frei gewordene Brom auf unverändertes Bromtoluol unter Bildung von Brombenzylbromid einwirkt. — o- u. p-Nitrotoluol werden bei der Einw. von Brom u. Chlor im direkten Sonnenlicht bei gew. Temp. nicht verändert, so daſs demnach Sonnenlicht auf den Eintritt von Halogen in die Seitenkette nicht allgemein erleichternd wirkt, und der Verlauf auſser von der Temperatur auch von den im Kerne befindlichen Substituenten abhängig ist. (MCh. **11**. 429—32. 25/9. [17/8.] Graz. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Pio Marfori, *Einige Substitutionsprodukte des Guajakols.* Durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs im Guajakol, $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OH}$, durch ein einbasisches oder zweibasisches Radikal erhält man zwei Reihen von Verbb. Von der ersten Reihe, $R'O—C_6H_4—OCH_3$, sind schon Methyl-, Äthyl- u. Propylguajakol bekannt, von der zweiten Reihe, $CH_3O—C_6H_4—O—R''—O—C_6H_4—OCH_3$, sind bis jetzt noch keine Verbb. bekannt. Vf. hat von beiden Reihen mehrere Verbb. dargestellt, namentlich um, in Fortsetzung früherer Unterss. (**90**. II. 155), die physiologische Wirkung dieser Derivate mit Rücksicht auf ihre Konstitution kennen zu lernen. Hierüber soll später Mitteilung erfolgen, augenblicklich beschäftigt sich Vf. nur mit der Darst. und den chemischen Eigenschaften dieser Verbb. *Veratrol*, $C_6H_4(OCH_3)_2$ (Methylguajakol), schon von MARASSE dargestellt. Man l. Guajakol in Methylalkohol, fügt eine alkoh. Lsg. von Ätzkali in bestimmtem Verhältnis zum Guajakol und dann Jodmethyl hinzu. Das nach längerer Digestion bei 40—50° abgeschiedene Jodkalium wird filtriert, aus dem Filtrate die gesuchte Verb. abgeschieden. Farblose Fl. von angenehmem Geruche und ätzendem Geschmacke, K. 205—206°. Mit konz. Schwefelsäure Guajakolreaktion. *Äthylguajakol*, $C_6H_4.OCH_3.OC_2H_5$, von TIEMANN und KOPPE (B. **14**. 2017) bereits dargestellt. Ölige, farblose Fl., sonstige Eigenschaften wie beim Veratrol, giebt aber mit konz. Schwefelsäure die Rk. des Guajakols nicht. *Allylguajakol*, $C_6H_4.OCH_3.OC_3H_5$, durch Einw. von Guajakol in alkoh. Lsg. auf Ätzkali und Jodallyl dargestellt. Farblose Fl., welche an der Luft schnell gelblich wird, von angenehmem Geruch, K. 215° unter 378 mm Druck. Mit konz. Schwefelsäure entsteht Purpurfärbung, wie mit Guajakol. Die Verb. ist mit Eugenol, $C_6H_3.C_3H_5.OCH_3.OH$, isomer. *Methylenguajakol*, $CH_2O.C_6H_4.O.CH_2.O.C_6H_4.OCH_3$. Darst. mittels Guajakol in methylalkoh. Lsg. unter Zusatz von Ätzkali in gleicher Lsg. und Jodmethylen. Glänzende Tafeln, unl. in W., l. in A., Ä. und fetten Ölen, F. 83—84°. Mit konz. Schwefelsäure Guajakolreaktion. *Äthylenguajakol*, $CH_3O.C_6H_4.O.C_2H_4.O.C_6H_4.OCH_3$. Darst. dem vorigen entsprechend, mit Bromäthylen. Glänzende, farblose Blättchen, welche bei 125° schm. und mit Schwefelsäure keine Guajakolreaktion geben. *Trimethylenguajakol*, $CH_3O.C_6H_4.OCH_2.CH_2.CH_2O.C_6H_4.OCH_3$, unter Anwendung von Trimethylenbromid nach derselben Methode, wie die vorigen erhalten. Weiſse, nadelförmige, glänzende Krystalle, unl. in W., wl. in Ä., l. in A. F. 113—114°. Mit

Schwefelsäure keine Guajakolreaktion. *Propylenguajakol*, $CH_3O.C_6H_4.O.C_3H_6.O.C_6H_4.OCH_3$, mit Hilfe von Propylenbromid erhalten. Seidenglänzende, weiße Nadeln, unl. in W., l. in A., wl. in Ä., F. 99—100°, keine Guajakolreaktion mit Schwefelsäure.

Für die drei Verbb., welche die Methylen-, die Dimethylen- und die Trimethylengruppe enthalten, zeigt sich bezüglich des F. die analoge Beziehung, welche zwischen den Säuren der Oxalsäuregruppe besteht, daß nämlich die Verbb. mit unpaaren Kohlenstoffatomen einen niedrigeren F. besitzen, als die Verbb. mit paaren C-Atomen.

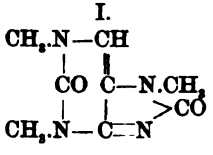
Benzoylguajakol, $CH_3O.C_6H_4.OCO.C_6H_5$, durch Einw. von Benzoylchlorid auf Guajakol erhalten, weißes, krystallinisches Pulver, unl. in W., l. in A. u. Ä. F. 51 bis 52°. (ACF. **12**. 113—21. September. [Mai.] Turin.) SACHSSE.

Ernst Schmidt u. **Max Wernecke**, *Über das Caffeïdin*. Beim Kochen von Caffeïn mit Barythydrat entsteht zunächst unter Aufnahme von W. Caffeïdincarbonsäure, welche unter Abspaltung von CO_2 in *Caffeïdin*, $C_7H_{12}N_4O$ (F gegen 94°, farbl., federbartartige Krystallmasse aus Ä., leicht zersetzlich), übergeht. Das nach der Gleichung:

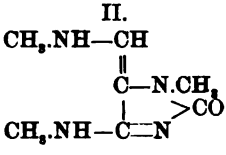
$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + C_7H_{12}N_4O$$

gebildete Caffeïdin wird aus der Reaktionsmasse nach Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxyds mittels überschüssiger Schwefelsäure als *Caffeïdinsulfat*, $C_7H_{12}N_4O.H_2SO_4$ (weiße Nadeln, resp. farblose, durchsichtige, rhombische Prismen, ll. in W., wl. in A., unl. in Chlf.) erhalten u. von noch unverändertem Caffeïn mittels Chlf. getrennt. Das Caffeïdinsulfat wirkt im Gegensatz zu Caffeïn nicht diuretisch. Derivate des Caffeïdins: a) *Caffeïdinhydrojodid*, $C_7H_{12}N_4O.HJ$ (wasserhelle, trikline Nadeln, bezw. Blätter u. Tafeln aus W., ll. in h. W., l. in h. A., unl. in Chlf.); b) *Caffeïdinhydrochlorid*, $C_7H_{12}N_4O.HCl$ (etwas hygroskopische Nadeln), aus dem Jodid mittels Chlorsilber; c) *Caffeïdinnitrat*, $C_7H_{12}N_4O.HNO_3$ (weiße, hygroskopische Nadeln), aus dem Hydrojodid mittels $AgNO_3$; d) *Caffeïdinplatinchlorid*, $(C_7H_{12}N_4O.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ (rotgelbe, spießige Krystalle, resp. trikline Tafeln). — Legt man die Caffeïnformel I E. FISCHER's der Entstehung des Caffeïdins zu Grunde, so bildet sich letzteres entweder durch Austritt der Carbonylgruppe des Alloxanrestes (Formel II nach E. FISCHER u. MALY u. ANDREASCH) oder durch Austritt der in dem Harnstoffrest enthaltenen Carbonylgruppe (Formel III nach Vff.):

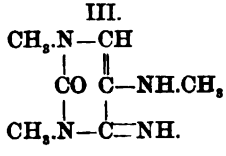
I.



II.

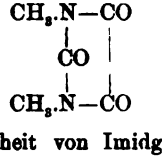


III.

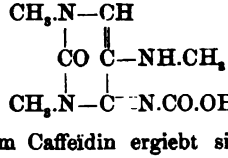


Nur nach Formel III erklärt sich, wenn man von molekularen Umlagerungen absieht, leicht die Bildung von Cholestrophan IV, Ammoniak und Methylamin bei den Oxydationen des Caffeïdins mit Salpetersäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Brom, Kaliumchlorat u. Salzsäure. Der intermediär bei der Einw. von sd. Barytwasser auf Caffeïn auftretenden Caffeïdincarbonsäure kommt dann die Formel V zu:

IV.



V.



Die Anwesenheit von Imidgruppen im Caffeïdin ergiebt sich aus einer mittels

Silbernitrat entstehenden zersetzlichen Silberverb. desselben. Durch Kochen mit Barythydrat erleidet Caffeïdin Zers. in: CO_2,$HCOOH$,NH_3, Methylamin u. Sarkosin $C_3H_7NO_2$. Die gleichen Zersetzungsprodd. entstehen beim Erhitzen (150—160°, 6 Std.) von Caffeïdinsulfat mit rauchender Salzsäure. Mit Jodalkylen tritt Caffeïdin zweimal unter Bildung eines jodwasserstoffsauren Alkyl-, bezw. Dialkylcaffeïdins in Rk. u. werden folgende Verbb. beschrieben: a) *Methylcaffeïdin*, $C_7H_{11}(CH_3)N_4O$ (F. 86—88°, weiße, blätterig-krystallin. Masse aus Chlf., ll. in W., A., Chlf. mit neutraler Rk.); b) *Methylcaffeïdinplatinchlorid*, $[C_7H_{11}(CH_3)N_4O.HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$, dunkelgoldgelbe Kryställchen, zers. sich bei 105°; c) *Dimethylcaffeïdin*, $C_7H_{10}(CH_3)_2N_4O$ (weiße Blättchen, ll. in W. u. Chlf.). (Ar. **228**. 516—43. 11/10. [1/8.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.). WACHTER.

W. Danckwortt, *Über Papaveraceenalkaloide* (dritte Mitteilung). *Über einige Derivate des Morphins*. Die Unters. der Acetylderivv. des Morphins ergab nach Vf., daß nur zwei Monoacetylderivv. existieren, u. demnach die Annahme der doppelten Morphinformel (RAOULT) einer Hauptstütze beraubt wird. Das *Diacetylmorphin*, $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$ (F. 169°, in Übereinstimmung mit HESSE) wird am besten durch Erhitzen (ca. 4 Stdn., Wasserbad) wasserfreien Morphins mit der mehrfachen Menge Acetylchlorid gewonnen, liefert ein amorphes Goldsalz, ein amorphes Platinsalz, $[C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3HCl]_2PtCl_4$, löst sich in konz. H_2SO_4 farbl., wird mit konz. HNO_3 hellgelb-hellgrün-hellgelb, u. wird bei Zusatz von einer Spur HNO_3 zu der auf 100° (½ Stde.) mit konz. H_2SO_4 erhitzten Lsg. blutrot. Giebt mit Fe_2Cl_6-Lsg. keine Färbung, reduziert nicht *Jodsäurelösung*, wird durch ERDMANN's Reagens schwach gelblich gelöst, durch FRÖHDE's Reagens kirschrot gefärbt. Diacetylmorphin spaltet beim Kochen mit W. eine Acetylgruppe unter Bildung von *α-Monoacetylmorphin* ab, welch' letzteres mit dem beim Erhitzen von Morphin (1 Teil) mit Eisessig (2 Teile) erhaltenen α-Monoacetylmorphin, $C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3$ (F. 187°, säulenförmige Krystalle aus Ä.) identisch ist. Letzteres liefert ein wl. HCl-Salz, giebt mit konz. Schwefelsäure eine farblose, mit konz. HNO_3 eine blutrote, gelb werdende Lsg., mit FRÖHDE's Reagens eine schön violette, bald bläulich und gelb werdende Färbung. Daß beim Kochen mit W. (s. o.) die β-Acetylgruppe abgespalten wird, steht im Einklange mit den Angaben von BECKET u. WRIGHT über die Beständigkeit des β-Monoacetylmorphins, dessen Acetylgruppe schon durch Ammoniak, sowie durch überschüssige HCl abgespalten wird. — Das vom Vf. nach den Angaben von BECKET u. WRIGHT durch Erhitzen (ca. 5 Stdn., 100°) von wasserfreiem Morphin mit Essigsäureanhydrid (molek. Verhältnis) gewonnene β-Monoacetylmorphin stimmte in seinen Eigenschaften mit den beschriebenen überein. (Fortsetzung folgt.) (Ar. **228**. 572—78. 11/10. [15/8.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Müller, *Über ein Cocaïndoppelsalz*. Zur Konservierung von Cocaïnlsgg. wird von EVERBUSCH eine Mischung einer $HgCl_2$- mit einer Salicylsäurelsg. empfohlen, und zwar erstere im Verhältnis von 1 : 4000. Vf. fand, daß beim Vermischen von salzsaurem Cocaïn mit $HgCl_2$-Lsg. von 1 : 50 eine Trübung und sehr bald ein voluminöser Nd. entsteht, der zusehends kompakter wird. Zus. $C_{17}H_{21}NO_4.Cl.HgCl_2 + 2H_2O$; swl. in k. W., etwas leichter l. in A. Feine Krystalle; F. 124°. HCl zers. die Verb. beim Glühen unter Luftabschluß in Benzoësäure, Benzoësäuremethyläther und salzsaures Ecgonin. Durch Ausschütteln mit Chlf. kann in der wss. Fl. Cocaïn mittels der Pikrinsäureprobe nachgewiesen werden. Alkoh. KOH reduziert das Doppelsalz unter HgO-Abscheidung; Benzoëäthyläther tritt auf. Das Doppelsalz hat einen deutlichen metallischen Beigeschmack. — Über Doppelsalze des Cocaïns mit Pb-Verbb. will Vf. noch berichten. (PZtg. **35**. 522. Braunschweig.) HEFELMANN.

W. Müller, *Über eine Cocaïnchromsäureverbindung*. Behandelt man eine konz. Cocaïnlsg. mit 4—5%iger CrO_3-Lsg., so entsteht eine gelbe Trübung, sodann ein

zäher, harziger Nd., der sich an die Gefäßwandungen ansetzt. Nach mehrstündigem Stehen entsteht ein weißlichgelber, amorpher Nd. von der Zus. $C_{17}H_{21}NO_4H_2CrO_4 + 2H_2O$. Nicht hygroskopisch. Swl. in k. W., ll. in h. W.; beim Erkalten scheiden sich goldgelbe, seidenglänzende, am Licht nachdunkelnde Nadeln aus. Säuert man die Cocaïnlsg. mit HCl an und giebt dann CrO_3-Lsg. hinzu, so fällt Cocaïnchromat mit citronengelber Farbe aus u. zwar fast vollständig. Vf. konnte auf diese Weise noch 0,001 Cocaïn nachweisen. Keines der bekannten Alkaloide lieferte mit CrO_3 in saurer Lsg. eine ähnliche Rk. In neutraler Lsg. liefert $K_2Cr_2O_7$ einen amorphen Nd. wie CrO_3, K_2CrO_4 keinen Nd., erst auf Zusatz von HCl erfolgt der Chromat-Nd. Das Chromat hat den F. 127°. Mit rauchender HNO_3 behandelt, getrocknet u. mit alkoh. KOH-Lsg. übergossen, entwickelt sich der Pfefferminzgeruch, nach De Silva eine charakteristische Cocaïn-Rk. Mit alkoh. KOH erwärmt, tritt der Geruch nach Benzoësäureäthyläther auf. Mit Bzn. geschüttelt, giebt das Chromat keine Lsg., wohl aber eine partielle mit Chlf. (PZtg. **35**. 594. Braunschweig.) Hefelmann.

August Jassoy, *Beiträge zur Kenntnis des Ostruthins*. Nach den früheren Unterss. (Osann, Wackenroder, Döbereiner) über Bitterstoffe der Meisterwurz, Imperatoria Ostruthium L., konnte neben dem von Gorup-Besanez in derselben gefundenen Ostruthin noch Peucedanin vorhanden sein, weshalb Vf. zur Entscheidung der Frage das Imperatoriarhizom einer erneuten Unters. unterwarf. Resultate: 1. In den verschiedenartigsten Imperatoriarhizomen fand sich nur *Ostruthin*, $C_{15}H_{20}O_3$ (F. 119°, nach Gorup-Besanez, $C_{14}H_{17}O_2$, F. 115°, ll. in Ä., l. in Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, mit prächtiger Fluoreszenz, durch verd. Säuren aus den alkal. Lösungen wieder ausfällbar; farb-, geruch- und geschmacklose, scheinbar rhombische Krystalle, bezw. sehr elektrisches, weißes Pulver). 2. Derivate: a. *Acetylostruthin*, $C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_3$ (F. 81°, nach Gorup-Besanez F. 78°, weiße, fettig-glänzende Blättchen aus A.), erhalten durch Erhitzen (120—130° Einschmelzrohr) von Ostruthin (3 g) mit überschüss. Acetanhydrid (10 g); b. *Propionylostruthin*, $C_{15}H_{19}O_3(C_3H_5O)$ (F. 99—100°, weiße Blättchen oder Nadeln aus A., Täfelchen aus A.), erhalten mittels überschüss. Propionsäureanhydrid bei 100° (Druckflasche); c. *Isobutyrylostruthin*, $C_{15}H_{19}O_3(C_4H_7O)$, (F. 81°, perlmutterglänzende Blättchen aus A.), erhalten mittels Isobuttersäureanhydrid (150°, 2 Stunden, Einschmelzrohr); d. *Benzoylostruthin*, $C_{15}H_{19}O_3(C_7H_5O)$ F. 93°, weiße Krystallblättchen, resp. Nadeln aus h. A.), erhalten mittels Benzoësäureanhydrid (150—180°, 4—6 Stdn., Einschmelzrohr). 3. Das durch Einw. von Chlorwasserstoff auf Ostruthin (alkoh. Lsg.) erhaltene salzsaure Salz (wavellit-ähnliche Krystalle) nähert sich in der Zus. der Formel: $C_{15}H_{20}O_3(HCl)_2$. Es giebt freie Salzsäure ab, sintert unter HCl-Entw. bei 70° zusammen u. schm. bei 120°. 4. Nach den Bromierungsverss., welche weder zu Tri-, noch zu Tetrabromostruthin genau stimmenden Körpern führten, scheint es, als ob zwei Atome Brom addierend und nur ein Atom Brom substituierend gewirkt hätten. 5. Nitroderivv. konnten nicht erhalten werden, u. wurden mittels Salpetersäure nur Oxalsäure und Styphninsäure gewonnen. 6. Hinsichtlich der Konstitution des Ostruthins ergiebt sich folgendes: a. Es ist nur ein einziges, durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom vorhanden; b. der Bitterstoff enthält eine einzige phenolartige Hydroxylgruppe (Zerlegung der Kaliumverb. durch CO_2); c. die Bildung eines Silberspiegels spricht für eine oder mehrere Aldehydgruppen; d. die Bildung der Styphninsäure beim Nitrieren, von Resorcin beim Schmelzen mit KOH beweist einen Benzolkern; e. das Auftreten von Buttersäure u. Essigsäure neben Resorcin (s. d.) deutet auf längere offene Kohlenstoffketten. — Eine Strukturformel aufzustellen, ist bis jetzt nicht möglich. (Ar. **228**. 544—63. 11/10. [15/7.] Frankfurt a. M.; Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Kitasato u. **Th. Weyl**, *Zur Kenntnis der Anaëroben.* III. Abhandl. (**90.** I. 684; II. 396). Die vorliegende Arbeit schildert die Wirk. reduzierender u. oxydierender Zusätze zu den Nährboden. Sowohl Natriumsulfit als Hyposulfit befördern weder das Wachstum der Anaëroben in einprozentiger Lsg., noch behindern sie das der Aëroben. Die organischen Reduktionsmittel (**89.** II. 396) entfalten eine ungleich stärkere Wirkung. Von Oxydationsmitteln beeinflufste das Kaliumchlorat in den schwach alkal. reagierenden Nährböden die Anaëroben erst bei einem Gehalte von 0,5%; die Aëroben wuchsen noch bei 3% des Nährbodens an $KClO_3$. Dies gilt auch vom Diphteriebacillus. Kaliumjodat u. Natriumjodat sind viel kräftigere Oxydationsmittel. Die Anaëroben wachsen bereits bei 0,1% nicht mehr, aber auch für die Aëroben wird bis zu 0,4% Wachstum beobachtet. 0,5% KJO_3 im Nährboden wirkte auf Cholera, Milzbrand entwickelungshemmend, Na_2CrO_4 wirkte bei 0,05% auf Anaëroben ein, auch Cholera gedeiht bei diesem Gehalte nur spärlich, während Typhus nicht beeinträchtigt wird. Milzbrand kommt in Bouillon mit 0,05% des Salzes gleichfalls nicht zur Entwickelung, während derselbe auf Agar noch bei 0,5% des Salzes zwar wächst, aber bereits bei 0,05% keine Sporen mehr bildet. Mit Verss. beschäftigt, mittels Chromatnährböden asporogenen Milzbrand zu züchten, erschien die Arbeit von Roux (AJP. 1890. 25), welcher diese Aufgabe löste.

Wie in der Chemie nicht alle reduzierenden u. oxydierenden Stoffe Wirkk. von gleicher Intensität äufsern, ebenso reagieren auch nicht alle Reduktionsmittel wachstumsbegünstigend für Anaëroben, resp. wachstumsschädigend für Aëroben. Eine Begünstigung der letzteren durch Oxydationsmittel konnte nicht nachgewiesen werden. Das $NaJO_3$ u. KJO_3 behindert als Oxydationsmittel in der gleichen Konz. das Wachstum der Anaëroben, bei welcher Aëroben ungestört gedeihen. (ZH. **9.** 97—102. Berlin. Hyg. Inst.) Proskauer.

G. Leubuscher, *Einfluſs von Verdauungssekreten auf Bakterien.* Von den verschiedenen Verdauungssekreten wurde der Succus entericus, der pankreatische Saft u. die Galle auf ihre antiseptische Wirk. gegen Typhus-, Cholera-, Finkler-Prior'sche, Kartoffel- u. Milzbrandbacillen geprüft. Darmsaft sowohl aus dem Bereiche des Jejunum, als des Ileum unterscheiden sich in ihrer Wirk. auf Bakterien nicht, beide Arbeiten gaben für alle untersuchten Bakterien einen günstigen Nährboden ab. Dasselbe gilt auch vom pankreatischen Safte. Auch auf reinen Trypsinlsgg. gediehen alle Bakterienarten sehr gut. Als Galle wurde meist Schweinegalle vom frisch geschlachteten Tiere, einige Male auch Rindsgalle u. menschliche Galle (aus einer Gallenblasenfistel) verwendet. Aufser den genannten Bakterien gelangten auch noch Bakter. coli commune, Proteus vulgaris, Butter- u. Milchsäurebacillen, Saccharomyces cerevisiae u. ellipsoides zur Prüfung. Sehr gut wuchsen in der Galle die pathogenen Bakterien, Proteus, Bakter. coli u. die Milchsäurebacillen, während die anderen sich schlechter entwickelten. Die Galle unterliegt aber im Darme verschiedenen Zersetzungsvorgängen, deren wichtigster für die vorliegende Frage das Freiwerden der Gallensäuren aus den Salzen durch die vom Magen herkommenden stärkeren freien Säuren ist. Vf. prüfte deshalb auch die Wirkung der Taurochol- u. Glykocholsäure auf Bakterien; in einer Konzentration von 0,3% töteten diese Säuren die Bakterien innerhalb 4—15 Stdn. ab. (Z. klin. Med. **17.** Hft. 5; Cm. **28.** 728. 4/10. Jena. Hyg. Institut.) Proskauer.

J. Effront, *Wirkung der Mineralsäuren auf das Milch- und Buttersäureferment.* Zusammenfassung der anderweitig (**90.** II. 183. 499 u. oben) bereits mitgeteilten Ergebnisse über die hemmende Wirk., welche Mineralsäuren u. namentlich Flufssäure

auf die Entwickelung der Milch- u. Buttersäurefermente ausüben. (BPar. [3.] 4. 337—39.) BODLÄNDER.

Julius Wortmann, *Nachweis, Vorkommen und Bedeutung des diastatischen Enzyms in den Pflanzen.* Nach den vorhandenen Unterss. nimmt man an, dafs in fast allen Pflanzenteilen diastatische Fermente vorhanden sind. und zweitens, dafs überall, wo Diastase neben Stärkemehl gleichzeitig vorkommt, die Auflösung des Stärkemehls nur durch Vermittelung der Diastase erfolgt. Es bleibt indes zu überlegen, ob denn auch überall, wo in stärkehaltigen Organen Diastase vorkommt, dieselbe auch hinreicht, um die Aufgabe der Stärkeumwandlung allein zu bewältigen, oder ob nicht in manchen Fällen die Diastase von gar keiner oder ganz untergeordneter Bedeutung für den Stoffwechsel ist. Es ist dies bisher nicht beachtet worden, sondern man hat sich einfach damit begnügt, auf Umwegen diastatische Wirkung nachzuweisen, und dann für den angegebenen Fall auch gleich als feststehend angenommen, dafs alle Stärke durch Vermittelung von Diastase in Lsg. gebracht würde. Vf. weist die Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme an dem Beispiel der Blätter nach, welche sehr bedeutende Massen von Stärke verarbeiten, welche aber mit W. einen Auszug geben, dessen enzymatische Leistung in grellstem Gegensatz zu ihrem thatsächlichen Lösungsvermögen stehen.

Die Schwierigkeit des Diastasenachweises liegt hauptsächlich in Nebenumständen. Menge des Lösungsmittels und Dauer der Extraktion spielen hier eine grofse Rolle. Namentlich sind in den Extrakten Bakterienansiedlungen zu beachten, welche ihrerseits Produzenten von diastatischem Enzym sein können. Um die Bakterien von vornherein auszuschliefsen, würde man vielleicht am besten die Alkoholbehandlung wählen, d. h. die wss. Extrakte mit A. fällen, um so zu möglichst reinen Präparaten zu gelangen. Allein auch diese Behandlung hat ihre Nachteile. Jedenfalls empfiehlt es sich, bei der Prüfung von Pflanzenteilen auf Diastase nicht zu kleine, sondern möglichst grofse Quantitäten der zu prüfenden Objekte auf einmal zu extrahieren. Vf. hat demnach oft bis mit 500 ccm Extrakt gearbeitet.

Als Reagens auf Diastase wurde bisher Stärkekleister verwendet, dessen Umwandlung mit Hilfe der Jodreaktion verfolgt wurde. Die Anwendung von Stärkekleister kann indes zu manchen Täuschungen führen. Das sicherste Kriterium bleibt, durch die Jodprüfung das vollständige Verschwinden des Stärkekleisters nachzuweisen, allein auch diese Prüfung erfordert sehr viel Vorsicht. Bekanntlich kann in den meisten wss. Pflanzenauszügen die reine Jodreaktion auf Stärkekleister nicht glatt hervorgerufen werden, weil andere dieser Rk. hinderliche Stoffe vorhanden sind. Störend tritt auch oft der Umstand ein, dafs Pflanzenextrakte mit zugefügtem Stärkekleister, selbst wenn sich zunächst durch Jodlösung die Stärkereaktion erhalten läfst, doch schon nach kurzer Zeit auf erneute Prüfung mit Jod keine Stärke mehr angeben, obwohl nachweislich noch Stärkekleister vorhanden ist. Ein Beispiel hierfür ist das folgende: zu 65 ccm eines Auszuges von Keimpflanzen von Ricinus communis wurden 40 ccm 0,5%igen Kleisters gesetzt. Unmittelbar nach Vermischung auf Jodzusatz tief dunkelblaue, momentan wieder verschwindende Farbe, nach einer Stunde reagiert das Gemisch bei direkter Prüfung nur noch violett, nach dem Kochen aber tief blau mit bleibender Farbe. Am folgenden Tage zeigt sich auf Zusatz von viel Jod nur hellviolette Färbung, nach dem Kochen auf erneuten Jodzusatz wird tief violette Färbung erhalten. Bei Verd. der gekochten Probe mit W. tritt aber die reine, tiefblaue Farbe der Stärke wieder auf. Es ist also hier offenbar eine geringe Umwandlung des Stärkekleisters erfolgt, allein die gröfste Menge ist unverändert geblieben, trotzdem die Jodprüfung direkt kein Stärkemehl mehr anzeigte. Auch Auszüge von nachweislich starker diastatischer Kraft zeigen ein solches Verhalten.

Da es sehr wichtig ist, über dieses eigentümliche Verhalten des in Umwandlung

begriffenen Stärkekleisters ins Klare zu kommen, so hat Vf. diesen Punkt zunächst aufzuklären gesucht, wobei im wesentlichen das Verhalten der gleichzeitig in der Fl. vorhandenen Stärke, Amylodextrin, Achroodextrin, Maltose etc. in Betracht gezogen wird. Jedenfalls sind bei Anwendung von Stärkekleister als Reagens auf Diastase die allmählichen Veränderungen der Jodreaktion bei in Intervallen vorgenommener Prüfung kein direktes Maſs für die thatsächlich vollzogenen Umwandlungen. Der Prozeſs der Stärkeumbildung ist erst dann vollendet, wenn nach dem Aufkochen u. nachherigen Abkühlen des Gemisches Jodlösung keinerlei Dextrinfärbung mehr anzeigt. Zu beachten bleibt ferner, daſs man in dem als Reagens eingeführten Stärkekleister stets gewisse Mengen von Amylodextrin mit in den Vers. einführt, welche durch ihre Farbenreaktion das Urteil trüben können. Auch durch in Form von oft sehr feinen Ndd. sich absetzende Albuminate kann die Jodreaktion getrübt werden, und in derselben Richtung, wie die sich oft bildenden Ndd. wirken, auch, abgesehen von ihrer eventuellen Diastasebildung, die Bakterien.

Aus den erörterten Gründen hat es Vf. vermieden, mit Stärkekleister allein zu operieren u. hat als Reagens hauptsächlich das Amylodextrin gewählt, dessen Umwandlung sich mit Jod ebenfalls leicht verfolgen läſst u. das auſserdem dem Stärkekleister gegenüber sonst noch gewisse Vorzüge bietet. Die Verss. wurden mit ruhenden u. keimenden Samen angestellt. Als Resultat derselben hebt Vf. hervor, daſs in sämtlichen geprüften Samen, stärkefreien sowohl als stärkehaltigen, ruhenden und keimenden, Diastase vorhanden ist. Bei den stärkefreien Samen machen sich aber nur ganz schwache diastatische Wirkungen geltend, die auch nicht stärker hervortreten, wenn solche Samen in der Keimung begriffen sind. Diese Diastase ist also ohne jegliche physiologische Bedeutung. Stärkehaltige Samen verhalten sich im ruhenden Zustande den stärkefreien gleich. Die vorhandenen Spuren von Diastase mögen hier für den ersten Beginn der Keimung ausreichen, allein eine Bedeutung für diesen Vorgang kann ihnen nicht zugeschrieben werden, da schon bei beginnender Entwickelung des Keimlings ganz beträchtliche Quantitäten von Diastase in den Reservestoffbehältern enthalten sind, welche nicht ohne Mitwirkung des Keimlings entstehen u. sich auch durch den Eintritt von Korrosionen an den Stärkekörnern bemerkbar machen. Wo Diastase nachweislich in den Stoffwechsel eingreift u. von Bedeutung wird, wird sie auch in solcher Menge produziert, daſs sich in allen Fällen die Einw. auf feste Stärke schon nach kurzer Zeit erkennen läſst.

In assimilierenden Blättern ist dagegen nur ausnahmsweise diastatisches Enzym vorhanden, u. dann nur in so minimalen Mengen, daſs es für die in den Blättern sich vollziehenden ausgiebigen Stärkeumwandlungen gar nicht in betracht zu ziehen ist. Wir müssen hiernach annehmen, daſs die Auflösung der Stärke in den Blättern vom Protoplasma direkt besorgt wird. Hiermit stehen auch anderweite Verss. im Einklange, welche zeigen, daſs die Ableitung der Stärke aus den Blättern der primäre u. die Auflösung derselben der sekundäre Vorgang ist. Geht die Ableitung ungestört vor sich, so findet auch normale Auflösung statt, in dem Maſse, als erstere unterdrückt wird, ist auch letztere eingeschränkt. Der ganze Vorgang der Stärkeauflösung sowohl als auch der der Wanderung im Blatte kann demnach gar nicht eine einfache physikalische Erscheinung der diastatischen Lsg. u. Diffusion der Lösungsprodd. sein, denn diese würden vor sich gehen ganz unabhängig vom jeweiligen Zustande der Blattzellen. Die thatsächlichen Verhältnisse faſst Vf. folgendermaſsen auf: die Wanderung der Lösungsprodd. der Stärke geht im lebenden Plasma selbst vor sich; hat das Plasma eine gewisse Menge dieser Stoffe aufgenommen (sich gesättigt), so wird das neu hinzukommende Material in Form von Stärke unl. gemacht u. so lange niedergeschlagen, bis durch weitere Abfuhr der l. Prodd. eine neue Aufnahme möglich gemacht ist, worauf dann Lsg. der transitorischen Stärke eintritt.

Weitere Verss. mit Stengeln u. Blattstielen zeigten dieselben wie die Blätter

diastasefrei oder diese nur in Spuren vorhanden. Verss. mit Knollen, Rüben und Rhizomen, stärkefrei oder stärkehaltig, ergaben dasselbe Resultat. Es muſs also die bisherige Anschauung, nach welcher das Stärkemehl innerhalb der Pflanze nur durch Vermittelung von diastatischem Enzym in Lsg. gebracht wird, aufgeben werden. Es betrifft eigentlich nur Spezialfälle, in denen nachweislich die Diastaseproduktion so erheblich ist, daſs die Umwandlung des Stärkemehles ohne Vermittelung des Plasmas ausschlieſslich durch Diastase bewirkt werden kann. Das sind die stärkehaltigen Reservestoffbehälter, bei denen zur Zeit des Austreibens u. der Keimung so groſse Mengen von Diastase gebildet werden, daſs es unschwer gelingt, in den wss. Auszügen dieser Organe eine energische Wirk. auf feste Stärke nachzuweisen. Aber abgesehen von diesen Fällen, denen man noch die Diastase produzierenden Bakterien u. Pilze zurechnen muſs, ist die allgemeine Regel, daſs die Diastase an der Lsg. des Stärkemehles nur einen sehr geringen, in vielen Fällen gar keinen Anteil hat, sondern daſs die Umwandlung des Stärkemehles meistens durch die direkte Vermittelung des Protoplasmas selbst erfolgen muſs. (Bot. Ztg. **48**. 581—94. 12/9. 597—607. 19/9. 617—27. 26/9. 633—54. 3/10. 657—69. 10/10.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bujwid, *Resultate der bakteriologischen Untersuchung des Warschauer Trinkwassers in den Jahren 1887/89.* Warschau wird durch filtriertes Weichselwasser u. mit Brunnenwasser versorgt. Seit drei Jahren besteht die Sandfiltration des ersteren, welches, nicht wie früher in der Mitte der Stadt, sondern weit oberhalb entnommen wird. In den ersten Jahren des Betriebes betrug der Keimgehalt pro ccm filtrierten W. 60—260, jetzt ist derselbe auf 12—60 gesunken. Das Brunnenwasser enthielt 6 200—50 000 Bakterien in 1 ccm, nur die Brunnen, welche öfter gereinigt wurden, ergaben gewöhnlich 80—300. Bei der Prüfung von Hausfiltern konnte Vf. die von KOCH gemachte Beobachtung bestätigen, daſs die Bakterien in der Substanz des Filters sich vermehren. Am besten bewährte sich das CHAMBERLAND-PASTEUR'sche Thonfilter, welches am ersten Tage steriles W. lieferte. Später vermehrte sich aber auch hier der Keimgehalt. Einmaliges Sterilisieren des Filters oder Auskochen während $^1/_2$ Stde. genügt, um demselben seine frühere Leistungsfähigkeit wieder zu geben. Das Filter braucht nur alle zehn Tage gereinigt zu werden. (Zdrowie 1889; CBk. **8**. 395—96. 19/9.) PROSKAUER.

V. de Giaxa, *Über die Desinfektion der Wände mit Kalkmilch.* Vf. benutzte zu seinen Verss. eine 20 u. 50%ige Kalkmilch, die er 24 u. 48 Stdn. lang auf die an den Wänden angebrachten Infektionsstoffe einwirken lieſs. Milzbrandbacillen waren auf den mit 20 u. mit 50%iger Kalkmilch getünchten Wänden nach 24 Stdn., dagegen sporenhaltiges Material noch nicht nach 48 Stdn. abgetötet. Zur Abtötung von Typhusbacillen muſste die 50%ige Kalkmilch 24 Stdn., von Cholerabacillen die 20%ige 6 Stdn. lang einwirken. Der Staphylococc. pyogen. aureus erforderte eine 48 stünd. Einw. der 50%igen Kalkmilch, Tuberkel- u. Tetanusbacillen waren durch letztere selbst nach 48 Stdn. noch nicht vernichtet. Für die Desinfektion der Wände ergiebt sich daher folgende Anwendung der Kalkmilch. In Zimmern, welche mit Typhus- oder Cholerakranken belegt waren, ist ein einmaliges Übertünchen der Mauern mit 50%iger, resp. 20%iger Kalkmilch nötig. Handelt es sich um die Desinfektion von Milzbrand, Tuberkulose, Tetanus, so reicht die Übertünchung mit Kalk, selbst wenn sie wiederholt geschieht, nicht aus. Für den Staphylococc. pyog. aureus müſste (z. B. in Hospitälern) das Weiſsen mit 50%ig. Kalkmilch zweimal durchgeführt werden. (Ann. Mikrogr. 1890. 305—21. Pisa. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

E. R. Squibb, *Desinfektion durch brennenden Schwefel.* Mikroorganismen, die Krankheit oder Fäulnis bewirken, brauchen W., um ihre Wirkung zu entfalten; im trockenen Zustande sind sie inaktiv, aber auch „inpassiv". Sie werden durch Desinfektionsmittel nicht angegriffen. Namentlich das Schwefeldioxyd ist trocken indifferent, u. nur mit W. als schweflige Säure ist es ein Desinfiziens. Will man also durch brennenden Schwefel desinfizieren, so muſs man darauf achten, daſs W. oder Wasserdampf gleichzeitig in dem Raume verteilt wird. Ebenso ist W. nötig, wenn die Desinfektion mit Chlor wirksam werden soll. (Eph. of mat. med., Pharm. Ther. **3**. Nr. 4; ChN. **62**. 155—57.) BODLÄNDER.

B. Proskauer, *Über die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom April 1886 bis März 1889.* Die Abhandlung bildet die Fortsetzung der von WOLFFHÜGEL (**85**. 755) u. PLAGGE u. dem Referenten (**87**. 1465) veröffentlichten Berichte über die Beschaffenheit des in Rede stehenden Leitungswassers. Berlin hat jetzt insgesamt 21 überwölbte Filter mit 50 000 qm Filterfläche in Tegel, zwei überwölbte und acht offene Filter mit 37 000 qm Fläche in Stralau; erstere filtrieren Tegelersee-, letztere Spreewasser (PIEFKE **90**. II. 207). Das in die Stadt beförderte W. beträgt beim Stralauer Werke über zehn Millionen, beim Tegeler Werke 21 Mill. cbm. Die bakteriologische u. zum Teil auch chemische Unters. beider Bezugsquellen für die Berliner Versorgung haben eine Verschlechterung des Spreewassers ergeben, während das W. des Tegelersee's besonders in letzter Zeit einen sehr geringen Keimgehalt aufwies. Der Chlorgehalt beider ist ein verschiedener, er ist beim Spreewasser fast um das Doppelte höher, wie beim Seewasser. Da sich die Chlormenge durch die Filtration nicht ändert, so ist damit auch ein charakteristisches Merkmal für die innerhalb der Stadt untersuchten Proben gegeben, ob ein W. dem Stralauer oder Tegeler Werke entstammt.

Die durchschnittliche Zus. war vom Juli 1884 bis März 1889 folgende:

	Spreewasser	Tegeler Seewasser
Rückstand	170—220	180—210 mg i. L.
Kalk	45—80	50—80 „
Chloride	20—30	14—17 „
Oxydierbarkeit ($KMnO_4$) .	20—30	12—18 „
Ammoniak	meist Spur —0,4	meist Spur, häufig 0
Nitrite	meist 0	0
Nitrate	0-Spur	0
Keime in ccm . . .	1000 bis über 100000	50 bis sehr selten 600.

Die Filtration ändert das W. hinsichtlich seiner äuſseren Eigenschaften in sehr vorteilhafter Weise; die Unterschiede in der chem. Beschaffenheit der beiden W. vor u. nach der Filtration sind sehr geringe. Die Bakterienzahl wird ebenfalls durch das Filtrieren bis auf wenige Keime herabgedrückt, wenn es normal gehandhabt wird. Immer, wenn das filtrierte W. sehr hohe Keimmengen aufwies, war auch eine Betriebsstörung bei der Filtration vorhanden gewesen, so daſs sich die schon früher (l. c.) beobachtete Thatsache hier wieder bestätigte, daſs die bakteriol. Unters. das sicherste Kriterium dafür ist, ob ein Reinigungsverfahren wirksam ist, resp. für die Kontrolle der Wasserfiltration. So z. B. lieferten die Stralauer Filterwerke, welche die schwierige Aufgabe haben, das stark mit Mikroorganismen verunreinigte Spreew. zu reinigen, fast in der Regel bei oder nach groſsen Frösten hohe Bakterienmengen enthaltende Filtrate. Die offenen Filter waren zu dieser Zeit zugefroren, u. man war gezwungen, den Bedarf mit den drei bedeckten Filtern zu liefern, mithin muſsten diese mit Maximalgeschwindigkeiten von mehr als 200 mm pro Stunde arbeiten. Solche Betriebsstörungen traten auch im Februar u. März 1889 ein, in welchen Monaten die Bakterienanzahl, die bei normalem Filterbetriebe erfahrungsgemäſs nie 150 im ccm

überstieg, sogar bis auf 4800 im ccm wuchs. Bemerkenswert ist das gerade in diesen Monaten aufgetretene u. über das Versorgungsgebiet des Stralauer Werkes sich erstreckende Anwachsen der Typhuserkrankungen in Berlin (FRÄNKEL u. PIEFKE, **90**. I. 720). Die Unters. der innerhalb des Stadtrohrnetzes entnommenen Wasserproben that dar, daſs das filtrierte W. von den Werken in den Leitungen weder chemisch, noch bakteriologisch eine nennenswerte Veränderung erfährt, seine Beschaffenheit vielmehr im wesentlichen von der jedesmaligen qualitativen Leistung der Filter abhängig ist. Ein hoher Bakteriengehalt im W. von den Werken teilt sich auch dem W. in den Rohrleitungen mit. Die Temperaturen schwankten beim

unfiltrierten Spreewasser von 0,5—25° C., filtriert 0,5—24,4° C.,
„ Tegeler Seew. von 0,6—23,8° C., filtriert 2,6—24,7° C.,
W. aus den Leitungsröhren in der Stadt zwischen 2,6—22,7° C.

(ZH. **9**. 103—47. [Mai.] Okt. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

B. Proskauer, *Beiträge zur Kenntnis der Beschaffenheit von stark eisenhaltigen Tiefbrunnenwässern und die Entfernung des Eisens aus denselben*. Das aus tieferen Bodenschichten gehobene Grundwasser — besonders in der norddeutschen Ebene — besitzt häufig einen so hohen Eisengehalt, daſs dasselbe sich beim Stehen trübt, nach u. nach Bodensätze bildet u. zu Betriebsstörungen bei Anlage von Leitungen Veranlassung gegeben hat. Infolge dessen haben viele Städte ihre Versorgung mit dem sonst tadellosen, dem Oberflächenwasser in hygienischer Beziehung weit überlegenen Grundwasser aufgeben, neue Brunnen anlegen oder zur Filtration des Oberflächenwassers schreiten müssen. Die Kenntnis der Beschaffenheit solcher stark eisenhaltiger Brunnenwässer u. besonders eine Methode der Entfernung des störenden Eisengehaltes liegt im Interesse der hygienischen Beurteilung, resp. der technischen Verwendbarkeit des Grundwassers. Bei den von mir untersuchten Tiefbrunnenwässern lag der Eisengehalt (FeO), auf kolorimetrischem Wege bestimmt (**89**. I. 63), zwischen 0,9—8,2 mg im Liter, er kann aber, wie neuere Versuche zeigten, bedeutend höher steigen. Der fast nie fehlende Ammoniakgehalt, das sehr häufige Auftreten von Schwefelwasserstoff, sowie der mitunter sehr hohe Chlorgehalt von Wasser aus tiefen Bodenschichten sind durch die geologische Beschaffenheit des Bodens bedingt, und finden sich ebenso regelmäſsig im Tiefbrunnenwasser unbewohnter, wie bewohnter Gegenden, u. können nicht von animalischen Stoffen bedenklicher Art herrühren. Daher ist diesen Bestandteilen im Tiefbrunnenw. nicht die Bedeutung beizulegen, welche sie verdienen würden, sobald man ihnen in einem aus verunreinigten Bodenschichten stammenden W. begegnet. HNO_3 wurde selten, N_2O_3 niemals im Tiefbrunnenw. nachgewiesen; letzteres besitzt auſserdem durchweg eine geringe Oxydierbarkeit, hohen Kohlensäuregehalt u. keinen Sauerstoff oder nur sehr geringe Mengen davon. So lange das Tiefbrunnenwasser vor Sauerstoff geschützt ist, bleibt es klar; wird es aber an die Erdoberfläche befördert, so findet die Oxydation u. damit das Unlöslichwerden des Eisens statt. Es können bei manchen Wässern oft viele Tage vergehen, ehe ein dauerndes Klarbleiben des W. eintritt. Letzteres war der Fall, sobald der FeO-Gehalt bis auf 0,2, resp. 0,35 mg im Liter abgenommen hatte.

Auſser vielen Tiefbrunnen besitzen ferner noch gewisse Flachbrunnenwässer die erwähnte Eigenschaft sich zu trüben. Es sind dies in der Regel Grundwässer, welche unter Moor- u. Torfschichten aufgefunden werden. Hier spielen sich infolge der reduzierenden Kraft der humösen Stoffe analoge chemische Prozesse ab, wie in den tieferen Bodenschichten. Zudem besitzen die Humussubstanzen die Fähigkeit, mit dem FeO in CO_2-haltigen W. l. Verbb. einzugehen u. auf diese Weise den Gehalt des W. an Eisen zu steigern. In ihrer Zus. gleichen die Flachbrunnenwässer sehr den Tiefbrunnenwässern, nur ihr Eisen- u. NH_3-Gehalt ist mitunter bedeutend höher; auch findet sich in ihnen hin u. wieder N_2O_3 vor. Die N-Verbb. verdanken erstere unzweifelhaft den in ihrer Nähe befindlichen Torfablagerungen u. nicht Verunreini-

gungen animalischer Art. Die Eisenmengen, welche die Flachbrunnenwässer nach ihrer Wiederklärung in Lsg. behalten hatten, betrugen 0,25—0,75 mg im Liter. Mit der Abscheidung des Eisens nimmt bei beiden Wasserarten die Oxydierbarkeit und das Ammoniak ab. Der Bodensatz enthält häufig auch Phosphorsäure, und läßt das Verhalten mancher Wässer den Schluſs zu, daſs das Eisen aufser als Ferrodicarbonat auch als ein l. Ferrophosphat im W. vorhanden sein muſs.

Die Mifsstände, welche Brunnenwässer der hier in Rede stehenden Art bei ihrer Verwendung zur Wasserversorgung von Städten u. Gebäudekomplexen hervorrufen, bestehen in einer Verschlammung der Reservoire u. Rohrleitungen. Enge Hausleitungen werden sogar häufig durch den Eisenschlamm verstopft, u. in der Regel tritt dies ein, sobald Crenothrixvegetationen den Schlamm verfilzen u. dichter machen. Um solche Wässer brauchbar für die Versorgung zu machen, muſs das Eisen durch Oxydation entfernt werden. Für die Praxis wird nur eine Methode anwendbar sein, wenn sie gestattet, so schnell wie möglich u. in einfachster Weise so viel Eisen aus dem W. heraus zu schaffen, daſs dasselbe bis zu seinem Verbrauche klar und unverändert sich erhalten kann. Für die Unzulänglichkeit mancher Lüftungsmethoden wird die in Potsdam bisher übliche als Beispiel angeführt, wogegen in Charlottenburg schon durch bloſses Lüften eine sichtbare Verbesserung des dort verwendeten Tiefbrunnenwassers erzielt worden ist. Auch in Berlin hat man nicht ohne Erfolg das Eisen aus dem W. heraus zu schaffen versucht. In Gemeinschaft mit dem Oberingenieur der Berliner Wasserwerke, Hrn. Oesten, u. unter Leitung des Hrn. Geh. Rat R. Koch wurden Verss. zur Entfernung des Eisens aus einem Tiefbrunnenwasser ausgeführt, welche zu dem Ergebnisse führten, daſs durch eine gründliche Durchmischung des W. mit Luft u. durch darauffolgende Filtration dieses Ziel erreicht wird. Die erstere wird durch Herabrieseln des W. als feiner Regen aus 2 m Höhe erzielt; die Filtration kann mit einer Geschwindigkeit vor sich gehen, welche zehnmal gröſser ist, als die für Oberflächenwasser gegenwärtig übliche. Angewandt wurde grober Sand. Eine Reinigungsanlage für eisenhaltiges Brunnenwasser erfordert daher nur den zehnten Teil der Abmessungen einer Filteranlage für Fluſs- oder Seewasser.

In eisenarmem W. ist die Entwickelung der Crenothrix ausgeschlossen, deren eigentliche Heimat schwerlich die tieferen Bodenschichten sein dürften. Ihre Ggw. im Grundwasser pflegt wohl nur durch eine gelegentliche Infektion aus den oberen Bodenschichten verursacht zu werden. Wenn man in den Brunnen selbst niemals so reichliche Crenothrixvegetationen beobachet hat, wie in den Reservoiren u. Rohrleitungen, so liegt dies wieder daran, daſs in der Tiefe des Bodens, gerade so wie für Bakterien, auch für die Alge die Bedingungen für eine lebhafte Fortentwickelung fehlen. (ZH. 9. 148—82. [Mai.] Oktober. Berlin. Hygien. Inst.) Proskauer.

D'Hont, *Der Einfluſs der mechanischen Entrahmung auf die Zusammensetzung der Milch.* Um festzustellen, ob die durch Zentrifugieren bereitete Magermilch zur Fütterung noch geeignet sei, hat Vf. die durch die mechanische Entrahmung bewirkten Veränderungen der Milch ermittelt. 15,5 l Milch von flammländischen und Jerseykühe wurden in einem Handseparator zentrifugiert, wobei 3,5 l Rahm u. 12 l abgerahmte Milch gewonnen wurden. Die Zus. der Proben war folgende:

D. 15°	Vollmilch:	1,032.	Abgerahmte M.:	1,034.	Rahm:	1,015
Rahmproz. (Chevallier)	„	18	„	—	„	—
Trockensubstanz . . .	„	14,1	„	9,6	„	28,98 %
Fett	„	5,05	„	0,025	„	21,95 „
Milchzucker	„	4,70	„	5,05	„	3,32 „
Caseïn	„	3,50	„	3,62	„	3,02 „
Asche	„	0,79	„	0,788	„	0,585 „
Darin Kalk	„	0,22	„	0,214	„	0,155 „
„ Phosphorsäure . .	„	0,226	„	0,22	„	0,17 „

Die hier angeführte Entfettung kommt wohl im grofsen kaum vor. Die entrahmte Milch zeigt eine kleine Zunahme des Caseïns u. eine Vermehrung des Milchzuckers. Ein Teil des Caseïns wird — was auch beim Calciumphosphat der Fall sein kann — beim Zentrifugieren zurückgehalten. Die entrahmte Milch ist aber immerhin ein „ebenso gutes Nahrungsmittel" wie die Vollmilch, soweit es sich um ihren Reichtum an Milchzucker, Caseïn u. Phosphaten handelt. Durch den Zusatz von Fett ersetzenden Mitteln, z. B. gequetschten Leinsamen zur entrahmten Milch, mufs man demnach ein Nahrungsmittel erhalten, welches sich zur Aufzucht von Jungvieh sehr gut eignet. Es ist dies um so mehr der Fall, weil dieselbe noch nicht in den Zustand der Zers. eingetreten ist, wie die nach dem gewöhnlichen Verfahren abgerahmte, angesäuerte Milch. (Beiträge zum Studium der Milch. Courtrai 1890; MZ. 19. 706.) PROSKAUER.

Gesetz *im Kanton Bern vom 19. März, betreffend den Verkehr mit Butter und anderen, zum Genusse bestimmten Fetten und Ölen.* Das Gesetz enthält für den Nahrungsmittelchemiker als interessante Paragraphen die folgenden: 1. Unter Butter versteht man das ausschliefslich aus Milch durch mechanische Operation gewonnene Fett. Der Fettgehalt einer frischen Butter soll mindestens 82% betragen. 2. Die der Butter ähnlichen Fettwaren, deren Fettgehalt nicht ausschliefslich der Milch entstammt, sind als „Kunstbutter" oder „Margarine" zu bezeichnen; doch müssen Speisefette, die als „Kunstbutter" gelten sollen, mindestens 20% Milchbutter enthalten. (MZ. 19. 727.) PROSKAUER.

Soxhlet, *Über Milchkonserven.* Die wegen der geringen Haltbarkeit der Milch notwendige Verpflanzung der Viehhaltung von den Weideplätzen in die Städte hat zur Folge, dafs die Gesundheit der Tiere, die Reinlichkeit u. die geeignete Fütterung viel zu wünschen übrig lassen u. die Anforderung an die Güte des Prod. sehr herabgeschraubt wird. Es wird also häufig Fälle geben, wo die Erlangung einer guten Milch schwierig, ja sogar unmöglich ist. Hier sollte eine Milchkonserve vorhanden sein, die eine gute frische Milch ersetzen kann. Eine gute Milch mittlerer Zus. enthält durchschnittlich stets etwas mehr an Fett (3,5%), als Eiweifs (3,3%), das einzige sichere Kriterium, ob eine Milch abgerahmt ist oder nicht. Sie mufs aufserdem steril u. frei von Milchschmutz sein. Keine unserer gebräuchlichen Milchkonserven entsprechen nur annähernd den an sie gestellten Forderungen. Die sog. „sterilisierte Milch" des Handels ist wenig haltbar; eine Milchkonserve in Pulverform herzustellen, ist höchstens für abgerahmte Milch möglich. Die kondensierte Milch ist zwar haltbar, aber die Bakterien darin sind nicht getötet: sie kann infolge ihres hohen Zuckergehaltes (neben 14% Milchzucker 40% Rohrzucker) eher eine Milch enthaltende Konserve, als eine Milchkonserve genannt werden. Am besten ist die ohne jeden Zusatz „sterilisierte, kondensierte Milch", wie sie jetzt in der Fabrik SCHÜTTENDOBEL bei Harbatshofen durch die „Ges. für diät. Prodd. ED. LÖFLUND & Co." hergestellt wird. Die frische Milch wird mittels Zentrifuge vom Milchschmutze gereinigt, im Vakuum auf einen Trockensubstanzgehalt von 37% — 1/3 der ursprünglichen Vol. — eingedickt u. in Blechbüchsen im Dampfstrome sterilisiert. Jede Büchse enthält 330—332 g, entsprechend 1 l Vollmilch von richtiger Zus., so dafs man dem Inhalte der Büchse an kondensierter Milch nur noch zwei Büchsen W. zuzugiefsen hat. Bei der Säuglingsernährung mittels der Konserve wird die so verd. Milch behufs strenger Sterilisierung, wie gewöhnliche Milch zu behandeln sein; doch genügt, da sie schon einmal sterilisiert war, eine 15 Min. lange Erhitzungsdauer im SOXHLET'schen Apparate. Es wird diese Allgäuer sterilisierte Milch überall da am Platze sein, wo für Säuglings- u. Krankenernährung frische Milch nicht zu haben ist oder wo es auf Gleichmäfsigkeit der Nahrungszufuhr besonders ankommt, dann für Verpflegung von Schiffen u. in den Tropen, schliefslich auch für Bereitung besonders nährkräftiger

Speisen, welche eine möglichst grofse Menge von Milchsubstanz enthalten sollen. (MMW. 1890. Nr. 19; Cm. **28**. 708—9. 27/9.) PROSKAUER.

R. Kayser, *Über die Schädlichkeit des Zinns bei Konservierung von Nahrungsmitteln.* Vf. teilt folgenden beachtenswerten Fall einer Zinnintoxikation mit. Mit Essig, Kochsalz und Gewürzen eingemachte und damit bedeckte Aale waren in einem zinnernen Gefäfs, das vorher mit Schachtelhalm gereinigt, aufbewahrt worden. Bei mehreren Erwachsenen, welche von den Aalen genossen hatten, zeigten sich nach 5—6 Stunden Vergiftungssymptome, Erbrechen und Diarrhoe, welche mehrere Stdn. andauerten und nur nach und nach schwächer wurden. Die Analyse der die Aale umgebenden Fl. ergab die Ggw. von 0,19 % Sn und die Abwesenheit von Pb, Cu u. As. Aale, welche den gleichen Zeitraum in einem hölzernen Gefäfs aufbewahrt worden waren, wurden ohne nachteilige Folgen genossen. Die gereingten Aalstücke zeigten nur Spuren Sn. Die Fl. enthielt 1,1 % Essigsäure und nur 0,3 % NaCl, das Material des zinnernen Behälters bestand aus 92 % Sn und 8 % Pb mit Spuren Cu; die Innenseite liefs keinerlei Verfärbung oder Korrosion erkennen.

VAN HAMEL ROOS bemerkt hierzu Folgendes. Die Fälle von Vergiftung durch Konserven in Zinngefäfsen vermehren sich in beunruhigender Weise. Kapitän WISCHE, Haag, hat auf dem Anfang September in Amsterdam tagenden Hygiene-Kongrefs einen interessanten Fall von Massenvergiftung durch Sn erwähnt. 270 Soldaten hatten Gemüse und Fleisch genossen, welche in Gefäfsen aus verzinntem Eisenblech aufbewahrt worden waren. Alle erkrankten sehr heftig, obwohl weder Pb und Cu, noch Bakterien in der Konserve nachzuweisen waren. Letztere enthielt pro kg 19—72 mg Sn. Vf. erinnert an andere im vorigen Jahre bekannt gewordene Sn-Vergiftungen und erwartet, dafs die Regierungen wirksame Mafsnahmen gegen das Allgemeinwerden der Sn-Vergiftungen treffe, indem man eine direkte Berührung der Nahrungsmittel (Konserven) mit Sn verbietet, eine Auskleidung der betreffenden Gefäfse mit nicht angreifbarem Material anordnet und in allen Fällen vorschreibt, das Fabrikationsdatum auf der Innenseite der Gefäfse einzudrücken. In Erwägung, dafs die toxischen Eigenschaften nur nach Verlauf eines bestimmten Zeitraumes, innerhalb dessen sich die Oxydation des Sn vollzieht, beobachtet worden sind, so hält es Vf. für sehr empfehlenswert, den Verkauf von Büchsen, deren Alter jenen Zeitraum übersteigt, zu untersagen. Vf. stellt nach dieser Richtung hin Verss. mit Konserven verschiedenen Alters an und will über deren Ergebnisse berichten. Innere Auskleidungen der Büchsen aus Papiermâché hält Vf. für unzweckmäfsig; ob ein Firnis- oder unschädlicher Emailleüberzug im Innern bessere Dienste leistet, will Vf. noch nicht entscheiden. (RFa. **4**. 29—30.) HEFELMANN.

A. Jorissen und **Eug. Hairs**, *Über das Vorkommen von Vanillin in den Gewürznelken und im Nelkenöl.* Vanillin kommt fertig gebildet nicht nur in der Vanille, sondern in sehr geringen Mengen auch im Rohzucker vor und entstammt nach v. LIPPMANN dem Coniferin der Rüben, ferner in den Samen der weifsen Lupine, in der Asa foetida, im Spargel etc. Die nahen Beziehungen zwischen Eugenol und Vanillin liefsen die Vff. das Vorhandensein des letzteren in den Gewürzen und im Nelkenöl vermuten. Nach dem Verfahren TIEMANN's zur Bestimmung des Vanillins in der Vanille extrahierten sie die Gewürze mit Ä. und schüttelten das Ätherextrakt mit $NaHSO_3$-Lsg., zers. die Bisulfitverbindung mit Mineralsäure, verjagten die SO_2 und schüttelten mit Ä. aus. Der Rückstand des Ätherextraktes zeigte starken Vanillingeruch. Nelkenöl schüttelten die Vff. direkt mit $NaHSO_3$-Lsg. u. verfuhren wie oben. Der Rückstand bestand aus Krystallen von starkem Vanillingeruch, F. 79°, l. in k. W., ll. in h. W., A. und Ä.; l. sublimierbar. Die Zus. stimmte hinreichend genau auf Vanillin. (RFa. **4**. 32—33. Brüssel.) HEFELMANN.

A. Stutzer, *Über Kunstkaffee und Gebräuche bei Herstellung von gebranntem*

Kaffee. Die vom Vf. angegebene Probe auf Kunstkaffee durch Werfen in Äther soll nur zur vorläufigen Orientierung dienen, da die sofort untersinkenden Bohnen verdächtig sind. Die durch gebrannten Zucker beschwerten echten Bohnen sinken dabei ebenfalls sofort unter. — Um minderwertigem Kaffee ein besseres Aussehen zu geben, wird derselbe in den Kaffeebrennereien nach dem Brennen mit Zucker durch geringe Mengen von Kaput mortuum gefärbt und nach dem Abkühlen wird den Bohnen durch Zusatz von wenig Vaselinöl ein schwach glänzendes Ansehen gegeben. (ZAng. 1890. 549.) BODLÄNDER.

A. J. Naïdénovitch und **Ch. Karastojanaw**, *Fälschungen in Bulgarien.* Culmbacher *Bier* enthielt Salicylsäure; *Sirup* war mit Tropäolin 00 gelb, mit Ponceau R. rot gefärbt; *Pfeffer* erwies sich als mehlhaltig und *Kümmel* als mit Sand vermengt. (RFa. **4**. 21. Sofia.) HEFELMANN.

Coster, Hoorn u. Mazure, *Fälschungen in Holland.* (Schluſs von **90**. II. 635.) *Wein, Bier und Spirituosen.* Rheinwein war mit W. gestreckt. Weiſser Süſswein. Drei Proben enthielten 15,2, 12,4 u. 15,3% A., 17,5, 25,5 u. 15,7% Extrakt u. 16,54, 24,38 u. 17,12% reduzierenden Zucker u. 0,37, 0,52 u. 0,39% freie, nicht flüchtige Säure (ber. als Weinsäure). Herber Weiſswein ergab 11,01% A., 2,78% Extrakt, 0,240% Asche u. 1,1% freie Weinsäure. Bier war mit Saccharin gesüſst, enthielt keine Salicylsäure. Medizinalkognak mit 42,6—50,52% A., 0,083—2,057% Extrakt u. 0,008—0,033% Asche wurde zu unverhältnismäſsig hohem Preise verkauft. Alle Proben enthielten Fuselöl, die Hälfte war künstlich gefärbt u. mit Vanille parfümiert; eine Probe war glykose-, eine andere acetonhaltig. Wachholderbranntwein. Spuren Zucker u. Vanille waren in einzelnen, in allen Proben durchschnittlich 0,2% Fuselöl nachweisbar; Mineralsäuren u. Holzgeist dagegen nicht. Der Gehalt an A. betrug 33—50,83%. Kakaolikör. A. 28,77 u. 30,57%, Extrakt 42,70 u. 41,22%, Asche 0,04 u. 0,05%; viel Zucker, wenig Glykose. *Limonade, Sirup, Johannisbeersaft etc.* Limonadensirup u. Citronenlimonade waren zus. aus W., Zucker, Glykose u. Citronenöl. Roter Johannisbeersaft war mit SO_2 konserviert. D. 1,036, Extrakt 8,3%, 0,45% Asche, 1,68% Säure (auf Äpfelsäure ber.). Andere unters. Proben ergaben 0,79 bis 8,16% Extrakt und waren salicylsäurehaltig, ebenso weiſser Johannisbeersaft mit 9,58% Extrakt. Himbeerfarbe war aus Rot u. Gelb zus., im übrigen giftfrei. Weinessigessenz hatte 80% Essigsäurehydrat u. einen Zusatz von einem zusammengesetzten Ester erhalten. Weinessigsprit enthielt nur 9% Essigsäurehydrat. *Milch.* Ungenieſsbares W. konnte in verd. Milch nicht ermittelt werden; mehrere Proben „abgerahmter" Milch erwiesen sich als nicht abgerahmt. Buttermilch, welche als verd. deklariert war, hatte bis 57% Zusatz von W. Zusatz von nicht trinkfähigem W. war nicht nachzuweisen. *Butter, Margarine, Schweineschmalz.* Butter von 500 Kühen, im Lab. erzeugt und gemischt, ergab folgende REICHERT'sche Zahlen: Januar 12,0, Februar 12,5, März 13,3, April 12,8, Mai 14,3, Juni 12,5, Juli 12,6, August 12,6, September 12,5, Oktober 13,4, November 13,0 u. Dezember 13,7. Es wurden auch Zahlen unter 12, nämlich 11,6, 11,7 u. 11,8 beobachtet. Fast die Hälfte der Proben enthielten 13—20% Nichtfett (in Holland gilt als Maximum 12%, in Deutschland für gute Butter 15%, für marktfähige Butter 20% Nichtfett als Maximum. Der Ref.). Marktbutter enthielt bis zu 80% Margarine, 15 Proben bestanden lediglich aus solcher. Die REICHERT'sche Zahl bei Margarine ergab sich zu 0,8—1,1. Kokusbutter englischer Provenienz lieferte Zahlen bis 3,6. „Vegetabilische Margarine oder Stearine", eine im äuſseren der Butter sehr ähnliche Substanz zeigte den F. 23°, die HEHNER'sche Zahl 94,36 u. die REICHERT'sche Zahl 0,624. Bei der BECCHI-HEHNER'schen $AgNO_3$-Probe trat starke Reduktion auf. 10% konnten in Gemengen mit Butter, Margarine u. Schmalz auf diese Weise noch ermittelt werden. Das Fett wird durch Einw. von Kälte auf Baumwollsamenöl (—20°) abgeschieden nach Angabe der

Fabrikanten, was Vff. nicht gelingen wollte. Amerikanisches Schweinefett enthielt bis 0,1% W., lieferte die v. HÜBEL'sche Jodzahl 87,6 u. Reduktion mit BECCHI-HEHNER'scher Lsg., war demnach mit Pflanzenfetten verfälscht. *Käse.* „Künstlicher" Käse erwies sich als alter magerer Käse mit 10% Fett, welches die REICHERT'sche Zahl 13 lieferte. Verdorbener Käse wurde nur vereinzelt angetroffen. *Fleisch.* Geräuchertes Pferdefleisch, dessen Genuſs Unwohlsein hervorgerufen hatte, ließ Gifte nicht erkennen. Der Geruch erinnerte an Propylamin; bei der Destillation mit W. trat stinkiger Geruch auf, NESSLER'sches Reagens lieferte im Destillat starke NH_3-Rk., $HgCl_2$-Lsg. und MILLON'sches Reagenz gaben weiſse Ndd. Gutes Fleisch verschiedener Tiere lieferte dagegen nur schwache Rk. mit NESSLER'schem Reagens u. mit $HgCl_2$ u. MILLON'schem Reagens keine Ndd. Bei der Dest. von ungenieſsbarem Fleisch entwickelt sich eine C_xN_y-Verb. von nicht alk. Rk., läſst man das schlechte Fleisch alt werden, so zeigt diese Verb. bei der Dest. alk. Rk. Verdorbene Leberwurst, ebensolche Bratwurst ergaben die Rkk. sehr deutlich. Vff. nehmen die Ggw. eines Alkylamins in verdorbenem Fleische an. Leberwurst enthielt wenig Mehl. Ein Fleischkonservierungsmittel stellte sich als Calciumdisulfitlösung heraus, welche zu diesem Zwecke vielfach verwendet wird. Trichinen wurden nicht gefunden in 1759 Proben verschiedener Provenienz. (RFa. **4**. 21—25. Amsterdam.) HEFELMANN.

P. Apéry, *Fälschungen in der Türkei.* Gemahlener *Kaffee* enthielt Cerealien- u. Kichererbsenmehl. *Butter* war mit Schmalz, Ölen u. fremden Fetten vermischt. *Käse* erwies sich als vollkommen verfault, *Fleisch* als verdorben, *Kokosnüsse* als alt, ranzig u. verschimmelt. (RFa. **4**. 26. Konstantinopel.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

A. Zeeden, *Thiol u. Ichthyol.* Thiol dient neuerdings als Ersatz des Ichthyols in der dermatotherapeutischen Praxis u. wird nach dem Entdecker, E. JACOBSEN, in der Fabrik von J. D. RIEDEL durch Erhitzen von hochsd. KW-stoffen mit gereinigtem S dargestellt. Es entstehen die S-Verbb. der ungesättigten KW-stoffe, welche von den gesättigten KW-stoffen getrennt u. durch Einw. von konz. H_2SO_4 in eine in W. l. Verb. übergeführt werden. In analoger Weise geschieht die Darst. der geschwefelten KW-stoffe u. die Darst. des in W. l. Ichthyols. Im chemischen wie physikalischen Verhalten stimmten beide sehr überein. Beide sind in W. ll., geben klare, dunkelbraun gefärbte Lsgg. von neutraler Rk. u. werden durch Säuren u. Metallsalze als zusammenballende, extraktartige Massen wieder abgeschieden. Thiol hat nur einen schwachen Juchten-, Ichthyol dagegen einen sehr scharfen Geruch. Zur qualitativen Prüfung schied Vf. beide mit HNO_3 ab, prüfte die HNO_3-haltigen Filtrate mit $AgNO_3$. Chloride waren nicht vorhanden. SO_3 war im Ichthyolfiltrat mehr als im Thiolfiltrat nachweisbar. Beide enthielten $(NH_4)_2SO_4$; Ichthyol 4,373%, Thiol 0,913%. Die letzten Reste der H_2SO_4 waren jedenfalls mit NH_3 neutralisiert worden. (SüA. 1890. Nr. 33; PZtg. **35**. 593.) HEFELMANN.

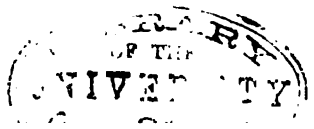
Th. Salzer, *Die Trichloressigsäure des neuen Arzneibuches.* Vf. konnte bei der vom Arzneibuche vorgeschriebenen Identitätsreaktion für Trichloressigsäure — Auftreten von Chloroformgeruch beim Erwärmen mit Soda — nur CO_2-Entwickelung beobachten, aber keinen Geruch nach Chlf. Worauf das Mifslingen der Rk. zurückzuführen sei, ließ sich nicht feststellen. — Da die Trichloressigsäure aus Chloralhydrat durch Oxydation hergestellt wird, so kann ein Teil des letzteren sich der Oxydation entziehen u. bei der nachfolgenden Destillation in das Destillat gelangen. In seinen physikalischen Eigenschaften ist nun das Chloralhydrat der Trichloressigsäure sehr verwandt u. es wäre deshalb der geeignetste Körper zur Verfälschung der letzteren, zumal dasselbe unter der Einw. des Natriumcarbonates ebenfalls in Chlf. u. Ameisen-

säure zerfällt. Hierbei ist zu bemerken, daſs die Menge des Chloralhydrates nicht allzu klein sein darf, denn ein Teil des Chlfs. wird offenbar schon in statu nasc. unter Bild. von NaCl u. Natriumformiat weiter zers. Wenn nun wirklichr eine Trichloressigsäure beim Erwärmen mit Natriumcarbonat unter keinerlei Umständen Chlf. bilden sollte, würde diese von dem Arzneibuche angegebene Rk. die nächstliegende Verunreinigung mit Chloralhydrat anzeigen. (PZtg. **35**. 544. 30/8.) PROSKAUER.

O. Langkopf, *Über das Verhalten der Trichloressigsäure gegen Natriumcarbonat* (vgl. obiges Referat von SALZER). Das neue Arzneibuch des Deutschen Reiches giebt als Rk. für Trichloressigsäure an, daſs dieselbe, mit überschüssigem Na_2CO_3 erwärmt, Chlf. geben soll. In dieser Fassung ist die Angabe nicht ganz richtig, denn als Endprod. der Einw. beider entsteht NaCl, CO_2 u. Natriumformiat (I. $2CCl_3—COOH + Na_2CO_3 = 2CCl_3—COONa + CO_2$; II. $2CCl_3—COONa + H_2O = 2CHCl_3 + Na_2CO_3 + CO_2$ u. III. $CHCl_3 + 2Na_2CO_3 = 3NaCl + HCOONa + 2CO_2$.) Bei Ausführung der Rk. wurde Chlf. nicht gerochen; wohl aber kann man die Bild. von Chlf. wahrnehmbar machen, wenn man der Lsg. Acetanilid zusetzt u. auf diese Weise die Isonitrilreaktion hervorruft. Aus Trichloressigsäure wird durch Sodalsg. nur dann Chlf. in einer durch den Geruch wahrnehmbaren Menge frei, wenn die Zers. der Säure in neutraler oder ganz schwach alkal. Lsg. durch längeres Kochen bewirkt wird. Als Identitätsnachweis der Trichloressigsäure, zum Unterschiede von der billigeren Monochloressigsäure, dürfte sich aufserdem die Vorschrift eignen, daſs „1 g Trichloressigsäure zur Sättigung nicht mehr als 6,1 ccm Normalkalilösung bedarf“. Monochloressigsäure erfordert 10,58 ccm Normalalkali. (PZtg. **35**. 561. 6/9.) PROSK.

Theodor Salzer, *Über Trichloressigsäure.* Vf. bemerkt zu vorstehendem Referat von LANGKOPF, daſs Chloralhydrat sich schon durch den Chloroformgeruch zu erkennen giebt, wenn man geringe Mengen desselben zers., nur dann bleibt die Chlf.-Bildung unbemerkt, wenn man die Chlorallsg. in sd. Kalilauge tropft. Nach der LANGKOPF'schen Vorschrift Trichloressigsäure behandelt, ergab ebenfalls keinen Chlf.-Geruch. Um das nach demselben verlangte Sättigungsvermögen für Alkali zu bestimmen, wägt man nicht eine bestimmte Säuremenge, z. B. 1 g, genau ab, sondern man bestimmt das Gewicht einer beliebigen Menge Säure zwischen Uhrgläsern, sobald man glaubt, daſs das Präparat im Exsikkator kein W. mehr verliert. Es wird im Becherglase mit 50 ccm W. aufgel. u. davon 10 oder 25 ccm mit $^1/_{10}$ Lauge titriert. Die nicht für die Titration aufgel. Säure darf nach einigen Tagen im Exsikkator nur ganz geringe Gewichtsverluste erleiden. Da nun eine feuchte oder eine mit Chloralhydrat verunreinigte Monochloressigsäure ähnliches Sättigungsvermögen, wie reine Trichloressigsäure haben kann, muſs folgende Forderung gestellt werden: „1 g wasserfreie Trichloressigsäure bedarf zur Sättigung nicht mehr als 6,1 ccm Normalkalilsg., es darf weder durch eine auftretende Trübung, noch durch den Geruch die Bildung von Chlf. bemerkbar werden, wenn noch etwas Alkali im Überschusse zugefügt wird“. (PZtg. **35**. 628—29. 8/10.) PROSKAUER.

L. van Hulst, *Zimmtöl.* Die 3. Aufl. der Niederländ. Pharmakopöe fordert von reinem Zimmtöl D. 1,02—1,04, und daſs es sich in starkem A. in allen Verhältnissen löse. Vf. bemerkt hierzu, daſs Zimmtöl eine höhere D., nämlich 1,05—1,07, nach der Belgischen Pharmakop. sogar 1,09, besitzt, u. postuliert, daſs 90% des Öls flüchtig sein müssen, der Rückstand in maximo 10% (Harz) betragen dürfe. Die Probe der Deutschen Pharmakop. hat nach dem Vf. nur Wert, wenn man bei sehr niedriger Temperatur arbeitet (4 Tropfen Öl geben mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure einen Nd. von Nädelchen u. kryst. Blättchen ohne merkliche Temperaturerhöhung). 30% Kolophonium erhöhten nach GILBERT D. 1,06 nur auf 1,065; bei 15° gaben reines u. verfälschtes Öl bei der deutschen Probe starke Wärmeentwicklung und keine Krystalle, bei 6° keine Temperaturerhöhung, aber starke Krystallbildung. Nach



Gilbert ist die Ermittelung des Harz- u. Säuregehaltes vor allem wichtig. Zur *Säure*bestimmung löst man 2 g Öl in 30 ccm A. und titriert mit alkoh. KOH-Lg. u. Phenolphtaleïn als Indikator. Unter Gesamtsäure führt man die Zahl mg KOH pro 1 g Öl auf. Reines Öl, das beim Verdampfen weniger als 10% Rückstand hinterläfst, gab 13 als Gesamtsäurezahl, verfälschtes Öl mit 25% Rückstand die Zahl 47; mit 20% Kolophonium (Säurezahl 150) versetztes Öl lieferte die Zahl 40. (NedPh.; RFa. **4**. 31—32.) Hefelmann.

Jos. F. Burnett, *Bericht über dreijährige Anwendung von Chloroformwasser als Präservativ.*

Harold Wyatt jun., *Chloroform und Chloroformwasser als Präservative.* Beide Vff. empfehlen sehr die Anwendung von Chloroformwasser für die Aufbewahrung von pharmazeutischen Präparaten, namentlich von Lsgg. u. von Infusionen, welche leicht dem Verderben ausgesetzt sind. (PTr. [3.] **1056**. 237—39.) Bodländer.

J. Lewkowitsch, *Über Glycerin* (vgl. **89**. I. 233. 395. 371. **89**. II. 217). Wenn ein Glycerin Arsenik enthält, so läfst es sich durch Destillation nicht davon befreien, da der in der Lsg. enthaltene Arsenigsäureglycerinäther bei 250° sich zers. u. seine flüchtigen Zersetzungsprodd. mit dem Glycerin übergehen. Glycerin, welches bei der Wasserdampf- oder der Kalkverseifung gewonnen wird, ist meist frei von Arsen, dagegen enthält das bei der H_2SO_4-Verseifung abfallende wegen der Unreinheit der Säure meist Arsen. Auch aus Seifenlaugen läfst sich bei Anwendung reiner Reagenzien arsenfreies Glycerin bereiten. Höher siedende Verbb. „Polyglycerole" werden durch Erhitzung des Glycerins auf 160° u. Wägung des Rückstandes nach Abzug der Asche bestimmt. Die Prüfung mit ammoniakalischem Silbernitrat auf organische Verunreinigungen ist zu scharf, u. die Prüfung mit Silbernitratlsg. für sich ist genügend, um reduzierende Substanzen im Glycerin nachzuweisen. (PTr. [3.] **1056**. 239—41.) Bodländer.

Louis Siebold, *Notiz über die Reinigung des Glycerins.* Um Arsen u. Schwefel aus dem Glycerin zu entfernen, versetzt man es mit gut ausgewaschenem, frisch gefälltem Eisenhydroxyd, läfst bei mäfsiger Temperatur einige Zeit unter häufigem Umrühren stehen u. filtriert, was nicht so schwierig ist, als es bei der Zähigkeit der Fl. den Anschein hat. Das Filtrat ist frei von Arsen, Schwefel u. Eisen u. kann durch Eindampfen auf die gewünschte Konzentration gebracht werden. (PTr. [3.] **1056**. 241.) Bodländer.

Paul Guttmann, *Über Salipyrin.* Diese von der Riedel'schen Fabrik in Berlin dargestellte Verb. von Salicylsäure mit Antipyrin ist ein weifses krystallinisches Pulver, welches in 100 Tln. 57,7% Antipyrin u. 42,3% Salicylsäure enthält, geruchlos ist, einen nicht unangenehmen, herbsäuerlichen Geschmack hat, in A. ll. u. in W. wl. (1 : 200) ist. Nach den therapeutischen Erfahrungen, welche Vf. über dieses Mittel durch eigene Verss. gesammelt hat, ist dasselbe ein brauchbares Arzneimittel und kann für die gleichen therapeutischen Zwecke Verwendung finden, wie Antipyrin u. Salicylsäure. Bei beabsichtigter antifebriler Wirkung mufs die Dosierung des Salipyrins doppelt so hoch, als die des Antipyrins sein. (Bkl. 1890. Nr. 37; PZtg. **35**. 610. 27/9. Berlin. Städt. Krankenhaus Moabit.) Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus.* III. *Mit zwei Holzschnitten (Curven).* 4. *Über Morphotropie.* In Fortsetzung früherer Studien (vgl. C. **90**. I. 568 u. **90**. II. 492) formuliert der Vf. wiederholt, dafs für ihn, selbst bei chemischer Ähnlichkeit, die nahe Verwandtschaft der Form nicht allein entscheidend

für die Existenz der Isomorphie ist, daſs vielmehr erst die Möglichkeit der Darst. von Mischlingskrystallen mit allmählicher, nicht sprungweiser Änderung der physikalischen Eigenschaften, namentlich der D., formverwandte Körper zu isomorphen macht. Namentlich spricht er sich gegen die Annahme von Isomorphie in denjenigen Fällen aus, wo eine Verwandtschaft der Form nicht direkt erkennbar ist, sondern erst, gewissermaſsen künstlich, durch Vertauschen der Axen, durch Multiplizieren derselben etc. anschaulich gemacht werden muſs. Ebenso ist nach ihm die Annahme der Vertretung eines zweiwertigen Elementes durch 2 Atome eines einwertigen unthunlich. Unter Ablehnung des Wortes „Homöomorphismus", als keinen definierbaren Begriff bezeichnend, wird „Morphotropie" als Formähnlichkeit verbunden mit chemischem Zusammenhang, „Isogonismus" als Formähnlichkeit bei chemisch völlig verschiedenen Körpern definiert. So sind die drei Körper K_2SO_4, K_2CrO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ morphologisch nahe verwandt, die beiden ersten isomorph wegen der Möglichkeit der Darst. von Mischkrystallen, beide mit dem dritten aber nur morphotrop, während die Formähnlichkeit zwischen Borax und Augit, Chlorit und Zinnober als Isogonismus zu bezeichnen wäre. — 5. *Der Isomorphismus zwischen Kaliumsulfat und Natriumsulfat.* Bekanntlich krystallisiert K_2SO_4 wasserfrei in rhombischen Krystallen mit hexagonalem Typus, Na_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 H_2O, bei 33° aber wasserfrei, ebenfalls in rhombischen Krystallen, aber nicht mit hexagonalem Typus. Nach einer Darlegung der verschiedenen Ansichten über die morphologische Verwandtschaft der beiden wasserfreien Salze kommt Vf. selbst auf Grund seiner Unterss. über etwaige Mischbarkeit der Salze zu folgenden Resultaten: Die beiden Salze sind nicht isomorph; zwischen ihnen existiert ein Doppelsalz der Formel $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$, welches schon deshalb nicht als Mischling aufgefaſst werden darf, weil seine D. keinen Mittelwert zwischen denen der Grenzglieder darstellt (K_2SO_4 = 2,666; Na_2SO_4 = 2,673; das Doppelsalz = 2,695); aus Lsgen. scheidet sich das Doppelsalz in hexagonalen, optisch einaxigen Krystallen rein aus neben einem der beiden einfachen Salze; das Doppelsalz ist mit K_2SO_4, aber nicht mit Na_2SO_4 morphotrop. — 6. *Der Isomorphismus in der Dolomitreihe.* Da die Verss., Mischungskrystalle aus $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ herzustellen, miſslangen, so wurden Bestimmungen der D. benutzt, um zur Entscheidung der Frage einer Existenz von Isomorphie zwischen den gen. Carbonaten zu gelangen. Reiner Kalkspat ergab 2,711—2,712; reiner Magnesit 3,017; das würde rechnerisch für Dolomit 2,843 ergeben; in Wirklichkeit wurde aber 2,872 gefunden, eine Abweichung, aus welcher nach den vom Vf. beigebrachten Beweisen über den Zusammenhang zwischen Isomorphie u. spez. Gew. auf die Existenz eines echten Doppelsalzes $CaMg_2O_6$ ohne isomorphen Bezug zu den Endgliedern geschlossen werden muſs. Überdies ist nach Tschermak der Kalkspat hemiëdrisch, der Dolomit tetartoedrisch. Aus dem Umstande, daſs in der Natur zwischen $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ keine Mischungen in allen beliebigen Verhältnissen vorhanden sind, sondern alle Analysen mit Ausnahme von wenigen (die sich auf inhomogene Gemenge beziehen mögen) auf eine nur geringe Beimischung (höchstens 2,5%) $MgCO_3$ zu $CaCO_3$ u. ebenso von $CaCO_3$ (höchstens 3%) zu $MgCO_3$ hinweisen, ist der Vf. zu schlieſsen geneigt, daſs nicht eine isomorphe, sondern eine isodimorphe Reihe zwischen beiden Salzen anzunehmen sei mit minimaler Beimengung eines labilen $MgCO_3$ zum $CaCO_3$ u. umgekehrt eines labilen $CaCO_3$ zum $MgCO_3$. Zwischen diesen Salzen u. dem Doppelsalze würde nur Morphotropie bestehen. Ähnlich ist der tetraedisch-hemiëdrische *Ullmannit* ein Doppelsalz (NiSSb), keine Mischung zwischen NiS_2 u. $NiSb_2$, in welchem Falle er pentagonale Hemiëdrie zeigen müſste. Ebenso dürfte sich die Sache beim *Arsenkies* verhalten, da wie Arzruni nachgewiesen hat, die Krystallwinkel desselben nicht die Mitte zwischen FeS_2 u. $FeAs_2$ halten. Auch sind, wie bei den Dolomiten, Arsenkiese, deren Zus. von der des Doppelsalzes abweichen, selten und müssen als Mengungen aufgefaſst werden. —

7. *Das spezifische Gewicht isomorpher Mischungen.* Die Unterss., welche angestellt wurden, um neue Beispiele für den Zusammenhang zwischen D. und Isomorphie zu finden, beziehen sich auf die beiden isomorphen Reihen $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6$ aq. — $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6$ aq. u. $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6$ aq. — $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6$ aq. Die in Tabellenform der Arbeit beigegebenen Resultate zeigen, daſs zwischen den gefundenen u. berechneten Werten der D. der Mischungskrystalle nur geringe Differenzen vorhanden sind. (ZP. **6**. 193—236. 30/9). NIES.

L. Wulff, *Beiträge zur Krystallstrukturtheorie. Dritte u. vierte Mitteilung. Mit vier Holzschnitten* (vgl. C. **90**. I. 51). 3. *Versuch einer Strukturtheorie der nicht krystallisierten Substanzen.* — 4. *Über Beckenkamp's Bipolartheorie.* Die Arbeit formuliert Einwände gegen die C. **90**. II. 403 besprochene Hypothese BECKENKAMP's. (ZKr. **18**. 174—91. 30/9. Schwerin). NIES.

Georges Vogt, *Über die Zusammensetzung der Porzellanthone* (**90**. II. 258). Vf. hat zwei Materialien, „Petun" u. „Yeouko", die in China zur Darst. der Glasur u. der M. des Porzellans dienen, untersucht u. gefunden, daſs deren Zus. ist:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O
Yeouko	77,32	13,89	0,46	1,14	Spur	3,15	1,93	0,90	1,80
		16,50							
Petun	78,18			0,24	0,11	3,70	0,77	—	2,57.

Die Elementarzus. stimmt mit der des Pegmatits am Limousin überein; während aber von diesem nur 3,3% bei 36 stünd. Behandlung mit H_2SO_4 aufgeschlossen werden, sind von den chinesischen Materialien 34,15 u. 40,63% in H_2SO_4 l. Die Zus. des gel. Teiles stimmt mit der des weiſsen Glimmers überein, wie folgende Zahlen zeigen:

	SiO_2	Al_2O_3	MgO + CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	F
Yeouko	45,65	37,75	—	3,55 (?)	1,22	5,75	—
Petun	45,62	37,65	0,86	8,64	0,88	6,30	—
Glimmer	45,5	37,5	0,8	9,0	0,7	5,0	0,13.

Daſs wirklich der in beiden Materialien l. Teil Glimmer ist, konnte durch mikroskopische Unterss. im polarisierten Lichte erkannt werden; mit bloſsem Auge oder mit der Lupe war nichts zu erkennen. Durch Behandlung des in H_2SO_4 unl. Teiles mit HF gelang es, Quarz u. Feldspat voneinander zu trennen, u. daraus berechnet sich die Zus. von Yeouko u. Pegmatit aus folgenden Mineralien.

	Quarz	Glimmer	Kalifeldspat	Natronfeldspat	CaCO	l. SiO_2	sonst l.
Yeouko	52,9	31,3	—	13,4	2,0	1,0	—
			72,8				
Pegmatit	23,9	—			—	—	3,3.

Wird Glimmer fein zerkleinert, dann geschlemmt, u. werden nur die feinsten Teile gesammelt, so bilden dieselben mit W. eine plastische M., die geformt u. dann getrocknet werden kann, ohne ihre Form zu verlieren oder Risse zu bekommen. Auch andere, in China angewandte Materialien, wie Hoa-Che u. Kaolin, enthalten Glimmer. Aus der Analyse der in China angewandten Rohpaste:

	SiO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
im ganzen	65,287	22,57	0,96	0,36	0,20	2,50	2,84	4,80
		18,18						
durch H_2SO_4 zers.	20,90			0,36	0,20	2,03	0,39	4,80
unzersetzt	45,00	5,35		—	—	0,22	2,04	—

ergiebt sich, daſs dieselbe aus 23,4 Tln. Kaolin, ($2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$), 23,4 Glimmer, ($6SiO_2.3Al_2O_3K_2O.2H_2O$), 25 Natronfeldspat u. 28,2 Quarz besteht. Nachdem Vf. ein Gestein mit 23% Glimmer von Montebras (Creuse) u. einen Kaolin von St. Yrieix

mit 20% Glimmer aufgefunden hatte, gelang es ihm, aus einer Mischung von 35 Tln. des Kaolins, 57 Tln. des Gesteins von Montebras u. 20 Tln. Orthoklas gutes Porzellan zu erzeugen. Eine andere Mischung, die je 25% reinen Kaolin, Glimmer u. Orthoklas u. 20% Quarz enthielt, deren Zus. also der der chinesischen M. noch ähnlicher war, gab ebenfalls gute Resultate. Ein noch nicht gehobener Übelstand besteht darin, dafs der Glimmer mehr Eisen enthielt, als der der chinesischen Materialien. (B. Par. [3.] **4**. 343—50. Sèvres. Porzellanmanufaktur.) BODLÄNDER.

Thomas Moore, *Neue kaledonische Nickelerze.* Die Erze bestehen aus *Garnierit*, vermischt entweder mit Quarz oder mit Magnesiasilikaten oder mit Eisenoxyd; die Erze sind teils grün, teils braun. Es wurden verschiedene, möglichst reine Proben untersucht, wobei die als Quarz vorhandene Kieselsäure in Abzug gebracht wurde. Die grünen Erze haben die Zus. in 1 u. 2, die braunen die in 3—6.

	SiO_2	NiO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO	H_2O	Summe
1	35,55	48,38	5,02	1,41	1,02	0,15	—	8,85	100,45
2	36,24	44,94	8,75	0,21	1,03	—	—	8,98	100,15
3	35,25	46,30	—	9,00	—	0,14	—	9,20	99,89
4	34,78	43,79	2,75	6,30	—	—	—	12,40	100,02
5	35,80	43,54	2,65	10,73	—	—	0,19	8,00	100,91
6	20,57	15,56	0,81	49,03	—	3,82	Sp.	10,32	100,17.

Daraus ergiebt sich die Formel des reinen Erzes, $7NiO.6SiO_2 + H_2O$, worin ein Teil des Nickeloxydes in den grünen Erzen hauptsächlich durch Magnesia in den braunen hauptsächlich durch Fe_2O_3 ersetzt ist. Die grünen Erze haben Härte 2—3, D. 3,00, Strich hellgrün, Glanz wachsartig u. an den Kanten durchscheinend. Die braunen Erze haben mit Ausnahme von Nr. 8 gleiche Härte u. Gewicht, gelben oder bräunlichen Strich, muschligen Bruch. In HCl l. sich die Erze, ohne zu gelatinieren. Beiderlei Erze sind amorph. (ChN. **62**. 180—81. Thio. Neu-Kaledonien 20/7.) BODL.

E. Mallard, *Über Tridymit und Christobalit.* (BMfr. **13**. 161—79. 3/7 [8/5*.] Paris. — C. **90**. II. 18).

F. Fouqué, *Nachträge zur Beschreibung einiger Mineralien von Santorin.* In der Glasmasse eines Bimssteines von Acroti, Insel Thera, ist Opal eingeschlossen und wieder in diesem mitunter Sphärolithe von Quarz und Chalcedon, mitunter kleine rhomboedrische Krystalle, welche sich isolieren liefsen, indem sie Flufssäure widerstanden, die kalt die Glasmasse, etwas erwärmt, auch den Opal auflöste. Nach der Analyse handelt es sich um *Alunit:*

SO_3	Al_2O_3	Alkalien[1]	H_2O	Summe
38,0	37,3	11,4	13,3	100.

[1] Aus der Diff. best.: vorwiegend K_2O mit etwas Na_2O.

Einschlüsse in der Lava von 1866 erwiesen sich als aus Wollastonit, Fassait, Melanit und einem honiggelben Mineral, vermutlich Melilith zusammengesetzt, wobei sämtliche Mineralien in den Drusen besonders deutlich erkennbar sind. Das Innere der Knollen besteht sehr wesentlich aus Augit im Gemenge mit einem Mineral, welches sich optisch dem Wollastonit sehr ähnlich verhielt, chemisch aber als *Anhydrit* bestimmt wurde. Die Einschlüsse dürften ursprünglich Kalksteine gewesen sein, welche der Umwandlung, teils in Silikate, teils in Sulfate (durch die schwefelhaltigen Emanationen bei der Eruption) unterlegen sind. (BMfr. **13**. 245—51. 21/9. 10/7. Paris.) NIES.

H. Dufet, *Vergleichende Messungen der Brechungsexponenten verschiedener Quarzvarietäten.* Unter Anwendung der Methode der Totalreflektion und eines PULFRICH'schen Apparates werden die Brechungsexponenten von 17 verschiedenen Quarzen

bestimmt und mit demjenigen eines Normalquarzes, als welcher derjenige diente, mit dem im „Bureau international des poids et mesures" Experimente über die Ausdehnung durch die Wärme angestellt worden waren, verglichen. Gröfsere Abweichungen von dem für den Normalquarz gefundenen Wert = 1,54421 bei 18° C. finden sich nur bei weniger durchsichtigen Quarzen, wobei die hier gröfsere Schwierigkeit der Beobachtung mitspielen dürfte; für Amethyste u. Rauchquarze ergaben sich als Maxima der Abweichung nach beiden Seiten + 0,0000646 u. — 0,0000740, für Bergkrystalle + 0,0000026 u. 0,0000029 (BMfr. **13**. 271—76. 21/9. [10/7*.] Paris.) Nies.

W. H. Melville, *Metacinnabarit von New-Almaden, Californien. Mit zwei Holzschnitten.* Auf der Quecksilbergrube von New-Almaden, Santa Clara County, Californien, findet sich, offenbar als Zersetzungsprod. infolge der Einw. von Solfatarendämpfen auf das benachbarte Gestein, eine thonige, teils grau, teils grün gefärbte Masse vor, deren grüne Partikeln, möglichst gut gesondert, folgende Zus. besitzen:

SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3 Fe_2O_3	NiO	CaO	MgO	Alkalien	Summe
67,59	5,31	12,24	4,57	0,73	7,84	wenig	98,28.

In dieser thonigen Substanz ist ged. Quecksilber eingebettet und, auf Quarz aufgewachsen u. mit Quarzkryställchen bedeckt, Zinnober. Auf dem jüngeren Quarz aufsitzend fanden sich, von Kalkspat, Dolomit, bläulichem Opal und Eisenkies begleitet, 1,24—2,3 mm lange u. 0,59—0,97 mm breite Krystalle von metallischem Glanz u. schwarzer Farbe. Die gut auszuführenden Messungen ergaben ein rhomboedrisches System mit hemimorpher Entwickelung, an dem einen Pol die Flächen 0001; $1\bar{1}01$; $0,\bar{5}54$; $1\bar{3}22$, am anderen $50.\bar{5}0.$ $0.\bar{1}$; $48.\bar{4}6.$ $\bar{2}.\bar{1}$; $41.\bar{3}8.$ $3\bar{1}.$ Die Messungen führen zu $a:c = 1:2372$. Das zuletzt aufgeführte Skalenoeder ist Wachstumsfläche. Den Widerstreit mit den Angaben Penfield's (derselbe hatte für Metacinnabarit tetraedrische Formen gefunden) ist der Vf. geneigt, durch die Annahme einer Dimorphie zu erklären. Die Analyse ergab:

S	Hg	Fe	Co	Zn	Mn	$CaCO_3$	Quarz	Organ. Subst.	Summe.
13,68	78,01	0,61	Spur	0,90	0,15	0,71	4,57	0,63	99,26.

Berechnet man alle gefundenen Metalle als $R^{II}S$, so erfordert dies 13,35% S gegen 13,68% gefunden.

Die D. wurde wohl wegen beigemengten Quarzes u. org. Subst. zu niedrig, zu 7,095—7,142 bestimmt. Die org. Subst., welche selbst den Krystallen auf das innigste beigemengt ist, bildet glänzend schwarze Kügelchen. (Sil. [3] **40**. 291—95. 1/10. [Juni] Washington, Lab. d. geol. Landesunters.). Nies.

G. Nordenskiöld, *Pholidolit (Folidolit).* Der Name wird einem Mineral gegeben, welches in graulich gelben, kleinen, tafelförmigen Zwillingskrystallen mit Chlorit bei Taberg, Wermland, Schweden vorkommt. Die Resultate der Analyse werden auf die Formel $K_2O.12(Fe.Mg)O.Al_2O_3.13SiO_2.5H_2O$ bezogen:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	MnO	K_2O	H_2O	Summe	D.
49,78	6,31	27,94	4,08	0,12	5,93	5,49	99,65	2,408.

(Geol. För. Förh. **12**. 348. — Sil. [3] **40**. 335—36. 1/10.) Nies.

Vogt, *Åkermanit.* Es handelt sich nicht um ein Mineral, sondern um ein auf trockenem Wege erhaltenes Prod., ein aluminiumfreies Calciummagnesiumsilikat, das in quadratischen, dem Melilith ähnlichen Formen krystallisiert. (Arch. Math. Nat. Christiania. **13**. 311. — Sil. [3] **40**. 336. 1/10.) Nies.

A. Schrauf, *Die optischen Konstanten des prismatischen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen.* Die einfachen Relationen, welche sich als Resultate der an Beobachtungen u. Berechnungen überaus reichen Arbeit ergeben, formulieren wir mit

des Vfs. eigenen Worten: 1. die thermischen Veränderungen der Brechungsexponenten n_i sind in erster Annäherung den Werten $(n_i^2 - n_i)$ proportional; 2. für n_i gilt das Gesetz des Refraktions- u. Dispersionsvermögens; 3. zwischen der optisch-axialen Dichte u. den axialen Krystalldimensionen besteht eine Exponentialrelation, die durch den Exponenten $^8/_7$ ausdrückbar ist. (ZKr. **18**. 113—73. 6. 30/9. [Febr.] Wien.) NIES.

A. Sauer und **N. V. Ussing**, *Über einfachen Mikroklin von Gasern unterhalb Meifsen. Mit einer Tafel.* Die Gesteine der Meifsener Gegend sind Granitit u. Syenit samt zahlreichen Übergängen, wobei der typische Syenit teils eine Grenzregion bildet, teils in kleineren stockförmigen Massen im Granitit auftritt. Mikroklin, durch Verwachsung mit Albitschnüren perthitartig, bildet teils einen wesentlichen Bestandteil der Granitite u. der Übergangssteine zum Syenit (im typischen Syenit fehlt er), teils tritt er in schriftgranitartiger Verwachsung mit Quarz auf Pegmatitgängen der Hauptgesteine auf. Während nun der meiste Mikroklin mit der charakteristischen Gitterstruktur versehen ist, findet sich im Syenitgranit am Ausgange des Gaserner Thales bei den Klosterhäusern unterhalb Meifsen ein Mikroklin, ohne Gitterstruktur, welcher abgesehen von den Albitschnüren frei von fremden Einschlüssen ist und optisch einheitliche Individuen darstellt. Die von SAUER ausgeführte Analyse zeigte, dafs fast genau 21% Albitsubstanz beigemengt ist:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	D.
1. (gef.)	65,33	19,09	Spur	13,50	2,42	100,34	2,59—2,60
2. (ber.)	65,89	18,72	—	—	—	—	—

Die von USSING ausgeführten krystallographischen u. optischen Unterss. der einfachen oder nach dem Bavenoer Gesetz verzwillingten Krystalle ergaben neben den Albitschnüren nur hier u. da auftretende Lamellen von abweichender Auslöschung, welche sich zum Teil als nach dem Albit- u. Periklingesetz mit dem vorwaltenden Mikroklin verbundener Mikroklin, zum Teil als Albit bestimmen liefsen. Für die Spaltung 001 : 010 wurde 89° 18′—89° 46′ (nach M. SCHUSTER 89° 25′—89° 30′) gefunden, die Auslöschungsschiefe auf 001 zu + 15° 30′ (SCHUSTER: 15°—16°), diejenige auf 010 zu + 5° 15′ (SCHUSTER = 5°) bestimmt. Der wahre Axenwinkel u. die Hauptbrechungsquotienten ergaben sich, sämtlich für Na-Licht bestimmt, wie folgt: $\alpha = 1{,}5224$; $\beta = 1{,}5264$; $\gamma = 1{,}5295$; $2V = 83° 44'$. (ZKr. **18**. 192—208. 30/9. Heidelberg. Min.-petr. Inst. d. Univ.) NIES.

W. C. Brögger und **H. Bäckström**, *Die Mineralien der Granatgruppe. Mit einer Tafel und 8 Holzschnitten.* Von den zwölf im regulären System krystallisierenden Silikaten *Eulytin, Zunyit, Helvin, Danalith, Granat, Sodalith, Nosean* (u. *Hauyn*), *Lasurit (Lasurstein), Leucit* (oder vielmehr *Maskelynit*), *Pollux, Analcim* u. *Faujasit*) sind die ersten acht Orthosilikate, die letzten vier Metasilikate. Drei von den Metasilikaten, *Maskelynit, Pollux* u. *Analcim* gehören durch das fast ausnahmslose Auftreten von 211 u. 100 zu einer morphologischen Gruppe, während der *Faujasit* mit seinem oktaedrischen Typus vereinzelt steht. Die acht Orthosilikate werden von dem Vf. als nahe verwandt in die *Gruppe der Granate* im allgemeinen Sinne des Wortes zusammengefafst u. in zwei Untergruppen geschieden: 1. Orthosilikate mit tetraedrischer Ausbildung u. Spaltbarkeit nach 111; 2. Orthosilikate mit rhombendodekaedrischer Ausbildung u. Spaltbarkeit nach 110. Sie teilen sich wieder in eine holoedrische Reihe, die eigentlichen *Granate* u. in eine hemiëdrische, die *Alkaligranate*, mit denen sich die Arbeit fast ausschliefslich beschäftigt. Von *Eulytin, Zunyit, Danalith* u. *Helvin* werden nur die Analysen in einer Form gegeben, dafs ein Bezug zur Granatformel ermöglicht ist, nämlich:

Eulytin: $Bi_4(SiO_4)_3$;
Zunyit: $[(OH)_9Fe_3Cl]Al_6Al_3(SiO_4)_6$;

Danalith: $[(Fe.Zn.Mn)_2(Zn.Fe)_2S]Be_3(SiO_4)_3$;
Helvin: $[(Mn.Fe.Ca)_2Mn_2S]Be_3(SiO_4)_3$.

Aufserdem wurden noch am *Helvin* Ätzversuche mit 25%iger Salzsäure ausgeführt, deren Resultate die tetraedrische Natur des Minerals durchaus bestätigen.

An *Granaten* mit kochender konz. Flufssäure ausgeführte Ätzversuche ergaben mit einer holoedrischen Symmetrie übereinstimmende Resultate. Als Granatformel wird die gewöhnliche $R_3^{II}R_2^{III}(SiO_4)_3$ angenommen.

Sodalith. Die mit 12%iger Salzsäure erhaltenen Ätzfiguren wurden als auf tetraedrische Hemiëdrie deutend aufgefafst, wonach die pseudoholoedrischen Rhombendodekaeder Zwillinge nach den Würfelflächen sein würden. Diese Hemiëdrie wird — wie gleich hier beigefügt sei — auch für *Nosean* und *Hauyn* als wahrscheinlich angenommen, obgleich der Versuch, auch an den Krystallen dieser Spezies Ätzfiguren zu erzeugen, mifslang. Zur Analyse kam ein sog. *Glaukolith* vom Baikalsee, nachdem die Unters. u. M. gezeigt hatte, dafs es sich um einen relativ sehr reinen Sodalith handele, dessen mikroskopische Verunreinigungen bis auf einen minimalen Rest (0,26—0,28%) durch die THOULET'sche Fl. entfernt werden konnten (Analyse Nr. 1). Aus derselben wird als Formel: $Na_4(AlCl)Al_3(SiO_4)_3$ berechnet (Nr. 2). Hinsichtlich des Schwefelgehaltes, der hier zuerst quantitativ bestimmt wird, ist die Frage, ob derselbe als Sulfid oder als Sulfat vorhanden ist, wegen der geringen Menge des Materiales unentscheidbar. Die blaue Färbung vieler Sodalithe verschwindet mit der Erhitzung, ein schroffer Gegensatz zu dem Verhalten der blauen Hauyne u. Lasurite, bei denen die Erhöhung der Temperatur die Färbung verbessert.

Nosean u. *Hauyn.* In den hierher gehörigen Körpern ist der Kalkgehalt entweder sehr niedrig (1—2%) oder ziemlich hoch (gegen 10%). Der erstere Fall tritt beim Nosean ein, welchem deshalb die Formel $Na_4(Al[SO_4Na])Al_3(SiO_4)_3$ gegeben wird (Nr. 3), während Hauyn $Na_2Ca[Al(SO_4Na)]Al_2(SiO_4)_3$ (Nr. 4) erhält. Ein sog. Lasurstein vom Baikalsee erwies sich als ganz vorwaltend aus Hauyn zusammengesetzt, indem sich die wesentlich aus Kalkspat bestehenden Beimengungen durch die THOULET'sche Fl. abtrennen liefsen. Die Resultate der Analyse (Nr. 5) lassen sich, wie mehrfach durchgeführte Berechnungen zeigen, am besten auf die hier allein angegebenen Werte (Nr. 6) beziehen, wonach dieser Hauyn als ein isomorphes Gemisch von 9,2 Mol. Hauyn, 5,2 Mol. Sodalith und 2,7 Mol. einer Ultramarinsubstanz, die mit $U(S_2)$ bezeichnet und unter „Lasurit" näher besprochen wird, gedeutet werden kann.

Lasurit. Mit diesem Namen (gegen dessen Gebrauch sich einwenden läfst, dafs auch Kupferlasur so bezeichnet wird. Der Ref.) belegen die Vff. den wesentlichen und charakteristischen Bestandteil der Lasursteine, welche, wie später gezeigt wird, stets innige Gemenge aus sehr vaiierenden Körpern darstellen. Es gelang nach langer Arbeit, aus 0,5 kg Lasurstein 2,1 g tief blauen Materials zu gewinnen, das sich namentlich frei von Kalkspat erwies, so dafs die 6,46% Verunreinigungen als Rückstand blieben, als der Lasurit mit sehr verd. Salzsäure gel. wurde. Besondere Sorgfalt wurde bei der Analyse (Nr. 7) auf die Bestimmung des Schwefels verwandt, namentlich auf die Unterscheidung, ob derselbe als einfaches oder als Polysulfid in der Verbindung ist. Zu dem Zwecke wurde zunächst der Gesamtgehalt von S durch Oxydation als Sulfat bestimmt, hierauf das Mineral mit einer bekannten Menge $AgNO_3$ in Salpetersäure gel., der aus Ag_2S, AgCl und S bestehende Rückstand abfiltriert und in der Lsg. die Menge des überschüssigen Ag gefunden. Bei bekanntem Chlorgehalt bestimmt sich so die Schwefelmenge, welche Ag_2S gebildet hat, und aus der Differenz gegen den Gesamtgehalt der als Polysulfid vorhandene S. In der Analyse beträgt der erstere 0,88% (ber. 0,90%), der letztere 1,83% (ber. 1,81%). Unter Berücksichtigung diesr Verhältnisse führt die Analyse zur Annahme einer isomorphen

Mischung von 76,9 Mol. Hauyn, worin ein wenig $NaSO_4$ durch HO ersetzt ist, 7,4 Mol. Sodalith und 15,7 Mol. einer Ultramarinverbindung, die mit $U(S_3)$ bezeichnet wird und, wie noch genauer zu besprechen ist, die Formel $Na_4[Al(S_3Na)]Al_2(SiO_4)_3$ hat (Berechnung unter Nr. 8). Um die Ansicht, daſs gerade in diesem $U(S_3)$ das Charakteristische des Lasurits zu suchen ist, weiter zu motivieren, werden die verschiedenen Ansichten, welche über die Bildung und Zus. des *künstlichen Ultramarins* bestehen, besprochen. Diejenigen der Vff. lassen sich, wie folgt, zusammenfassen: Beim Aufschlieſsen von Kaolin mit Soda bildet sich ein, chemisch dem Nephelin, aber isotroper Körper $N = Na_2Al_2(SiO_4)_2$, durch den Zusatz von Schwefel und Kohle aber die Muttersubstanzen des blauen Ultramarins, *weiſses Ultramarin*, $U(S_1) = Na_4[Al(SNa)]Al_2(SiO_4)_3$, oder *grünes Ultramarin*. Letzteres ist eine Verb. von N mit $U(S_3) = Na_4[Al(S_3Na)]Al_2(SiO_4)_3$ im Verhältnis von $N : U(S_3)$, teils $= 1:1$, teils $2:3$. Bei der weiteren Behandlung der Mutterultramarine durch Säureanhydride oder Chlor wird etwas Na ausgeschieden, und der S, ohne seine Menge zu verändern, tritt nach der Rk. wesentlich als Polysulfid auf. So betrachten die Vff. die blauen Ultramarine als isomorphe Mischungen von N mit $U(S_3) = Na_4[Al(S_3Na)]Al_2(SiO_4)_3$ und erblicken in diesem $U(S_3)$ für die Ultramarine, ebenso wie für den Lasurit das eigentlich bläuende Prinzip. Nur in dem sog. *kieselreichen Ultramarin* ist statt N eine andere Verb. enthalten: $A = Na_2Al_2Si_4O_{12}$, welche nach den Unterss. u. M. tesseral krystallisiert.

Lasursteine. Als Fundorte werden angegeben: das Kokchathal im Bergland Badakschan der groſsen Tartarei, wo eine indigoblaue („Neeli"), lichtblaue („Asmani") und eine grüne Varietät („Suvsi") unterschieden wird. Was als aus Bokhara, Persien oder China stammend angegeben wird, dürfte dem gleichen Fundort entstammen und nur auf Umwegen zu uns kommen. Ferner lieferten Lasursteine das Südende des Baikalsees, die Quellgegend der Bäche Vias und Cazadero in der Cordillere von Ovalle, Chile, die Kalkauswürflinge des Monte Somma und die Kalkeinschlüsse des Peperino von Latium. Die Unters. u. M. läſst die Lasursteine als *Lasurit-* und *Hauynlasursteine* unterscheiden, wobei zu ersterem Mineral alles gerechnet wird, was mehr als 10 % der Verb. $U(S_3)$ enthält. Tiefblaue Färbung, die auch im Dünnschliff bleibt, und Isotropie sind charakteristische Merkmale des Lasurits, während Hauyn blässer ist, im Dünnschliff bisweilen farblos, auch mitunter doppeltbrechend. Daſs Farblosigkeit und Doppelbrechung bei angehender Zers. eintreten, wird dadurch bewiesen, daſs bei Erhitzung Bläuung und Isotropie wieder hergestellt wird. Wesentliche Bestandteile der Lasursteine sind ferner *Diopsid* u. *Hornblende*, mitunter nebeneinander vorkommend, häufiger sich fast ausschlieſsend, so daſs sich *Diopsid-* und *Hornblendelasursteine* unterscheiden lassen. Der Diopsid wurde analysiert (Nr. 9) und erwies sich nach Abzug des beigemengten Lasurits (Nr. 10) als vollkommen eisenfrei (Nr. 11). Ferner fehlen fast nie ein dem Muscovit ähnlicher, aber nicht mit ihm identischer *Glimmer*, *Kalkspat* und *Eisenkies* (oft in Brauneisenstein verwandelt). Seltener, bezw. nur einmal wurden nachgewiesen: *Skapolith*, *Plagioklas* und *Orthoklas (Mikroperthoit?)*, ein vielleicht der Melilithreihe angehöriges, optisch einaxiges Mineral, *Apatit*, *Titanit* und *Zirkon*. In Zusammenfassung aller Unterss. werden die Lasursteine als Kontaktprodd. erklärt, als Kalksilikathornfelse, in welchen der gewöhnlich auftretende Granat durch einen Alkaligranat, Lasurit oder Hauyn, vertreten ist.

Der Arbeit beigegeben ist ein reiches Analysenmaterial, indem alle von den beschriebenen Spezies und den Ultramarinen ausgeführten Analysen zur Diskussion kommen. Soweit es sich um Originalanalysen handelt, sind dieselben im Folgenden reproduziert:

1. und 2. *Sodalith*: Analyse; 2. Formel. — 3. *Nosean*, Formel. — 4. *Hauyn*, Formel. — 5. und 6. *Hauyn*; 5. Analyse; 6. berechnet als aus 92 Mol. Hauyn,

5,2 Mol. Sodalith und 2,7 Mol. Ultramarin von der Formel $U(S_3)$ zusammengesetzt. — 7. und 8. *Lasurit*,; 7. Analyse; 8. als zusammengesetzt aus 76,9 Mol. Hauyn, 15,6 Mol. Ultramarin $U(S_3)$ und 7,4 Mol. Sodalith berechnet. — 9. und 11. *Diopsid* aus Lasurstein; 9. Analyse; 10. dieselbe nach Abzug von etwa 8 % Lasurit als Verunreinigung auf 100 umgerechnet; 11. Formel $CaMg(SiO_3)_2$.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	S	Cl	H_2O
1.	36,74	31,96	0,11	—	25,95	Spur	0,11	—	7,11	0,07
2.	37,14	31,60	—	—	25,60	—	—	—	7,31	—
3.	31,65	27,03	—	—	27,26	—	14,06	—	—	—
4.	31,99	27,32	9,94	—	16,53	—	14,22	—	—	—
5.	32,30	27,38	8,21	0,11	18,03	0,35	12,62	0,44	0,31	—
6.	32,20	27,37	8,18	0,11	17,98	0,35	13,17	0,46	0,33	—
7.	32,52	27,61	6,47	—	19,45	0,28	10,46	2,71	0,47	—
8.	32,48	27,62	6,60	—	19,84	0,29	10,47	2,71	0,47	0,07
9.	53,13	1,76	24,71	16,95	2,62	—	—	—	—	1,31
10.	55,15	—	26,38	18,47	—	—	—	—	—	—
11.	55,55	—	25,93	18,52	—	—	—	—	—	—

Summen: 1. = 102,15 (oder 100,54, abzüglich 1,61 % O für Cl); 2. = 101,65 (oder 100, abzüglich 1,65 % O für Cl); 5. = 99,75 (oder 99,46, abzüglich 0,29 % O für S und Cl); 6. = 100,15 (oder 100, abzüglich 0,15 % O für S u. Cl); 7. = 99.97 (oder 99,42, abzüglich 0,55 % O für S und Cl); 8. = 100,55 (oder 99,99, abzüglich 0,56 % O für S und Cl); 9. = 100,48.

Analyse Nr. 9 ist von Frl. JULIA HODELL, die übrigen von den Vff. ausgeführt. (ZKr. **18**. 209—76. 30/9. Stockholm.) NIES.

O. Lüdecke, *Über Datolith*. Über diese im C. **89**. I. 823 besprochene Arbeit giebt V. GOLDSCHMIDT ein ausführliches kritisches Referat. (ZKr. **18**. 280—89. 30/9. Wien.) NIES.

O. Herschenz, *Untersuchungen über Harzer Baryte*. O. LÜDECKE veröffentlicht ein ausführliches Referat über diese im C. **88**. 1490 besprochene Arbeit. (ZKr. **18**. 289—96. Halle.) NIES.

B. Markownikow, *Dihydrothenardit, ein neues Mineral*, ein wasserhaltiges Natronsulfat vom Gorisee (Gouv. Tiflis) von der Zus. $Na_2SO_4.2H_2O$, monoklin mit den Formen $\infty P(110)$; $0P(001)$; $\infty P\bar{2}(210)$; $P(111)$. Spaltbar nach $0P$; $a:b:c = 0{,}4651:1:0{,}7194$. (Bull. géol. Russie III. 1888. 83; MJa. 1890. I. 16. Ref. BAUER.) SAUER.

K. Flug, *Chemische Untersuchung der neuen Varietät des Aluminits (Ignatiewit)*. Stammt aus dem Bachmuthdistrikte (Ekaterinoslav) und hat die Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	SO_3	P_2O_5	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	C	H_2O
3,33	36,39	30,57	3,85	0,32	1,40	0,23	6,37	2,89	1,50	12,72.

(Bull. géol. Russie. III. 1888. 85; MJa. 1890. I. 18. Ref. BAUER.) SAUER.

G. Flink, *Heliophillit, ein neues Mineral*, glänzend, schwefelgelb-blätterig, Cl in HNO_3, unter Ausscheidung von $PbCl_2$ l. in HCl, Zus.:

PbO	(Mn Fe) O	As_2O_5	Cl
80,70	0,54	11,69	8,00.

Krystallisiert rhombisch. (Öfversigt Kongl. Vet. Förh. Stockholm 1888. 571; MJa. 1890. I. 22—23.) SAUER.

A. Sjögren und **C. H. Lundström**, *Über Barysit*, ein neues Bleisilikat der Harstigsgrube; findet sich zusammen mit gelbem Granat, Calcit, Tephroit, Hedyphan und zeigt im Mittel von zwei Analysen die Zus.:

SiO_2	PbO	MnO	FeO	CaO	MgO
17,07	78,26	3,51	0,16	0,41	0,59.

(Öfv. Kongl. Vet. Förh. Stockholm 1888. 7; MJa. 1890. I. 24—25. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

F. Pisan, *Melanophlogit.* Die Analyse von sorgfältigst von S u. Calcit befreitem Material (farblose Würfel von 2 mm Kantenlänge) ergab in Übereinstimmung mit Spezia:

SiO_2	SO_3	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Glühverlust	D.
91,12	5,30	0,43	1,52	2,02.

(Wohl mit Recht nennt GROTH den M. eine Pseudomorphose von Quarz nach einem tesseralen Mineral, welche Beimengungen von SO_3 etc. enthalte. D. Ref.) (Bull. Soc. de min. 188. **11**. 298—302; MJa. 1890. I. 34. Ref. MÜGGE.) SAUER.

M. Bauer, *Beiträge zur Mineralogie: Über einen Turmalinzwilling.* Trotz der ungemeinen Häufigkeit des Turmalins in wohlausgebildeten Krystallen waren Zwillingsverwachsungen am Turmalin unbekannt. Vf. beschreibt eine solche von zwei 12,2 cm langen Individuen, welche begrenzt werden von $-2R(02\bar{2}1)$ und dem hexagonalen Prisma $\infty P2(11\bar{2}0)$, u. welche nach einer Fläche des Hauptrhomboëders verwachsen sind. Der Fundort dieses schönen Turmalinzwillings ist leider unbekannt. — *Über eine Pseudomorphose von Aragonit nach Kalkspath.* Pseudomorphosen dieser Art gehören zu den seltenen Erscheinungen und scheinen vorwiegend an Basalte geknüpft zu sein, während umgekehrt Pseudomorphosen von Kalkspat nach Aragonit gar nicht selten sind. Die vorliegenden umgewandelten Calcitkrystalle sind auf einer dünnen Psilomelankruste lose aufgewachsen; unter dieser liegt Braunspat. Sie stammen jedenfalls von Pajsberg und sind nicht basaltisch. Der Calcit bildet 4 cm lange, 1,5 cm dicke Krystalle (Skalenoëder R3 mit untergeordnetem ∞R), welche aus einer 1—2 mm starken Hülle reiner Calcitsubstanz und einer locker porösen Ausfüllungsmasse bestehen. Diese füllt den Hohlraum nur zu $^1/_2$—$^3/_4$ aus und erwies sich vorwiegend als Aragonit, dem einzelne winzige Barytkryställchen beigemischt waren. Nach dem Vf. ist die Entstehung der Pseudomorphosen so zu erklären, daſs von der Unterlage aus Lsg. der Calcitsubstanz von innen heraus bewirkt wurde, doch schied sich zum groſsen Teil das Calciumcarbonat an Ort und Stelle wieder aus, nicht aber als Kalkspat, sondern als Aragonit. Einen Fingerzeig für die veränderte Form der Ausscheidung bietet nun die Beimischung der Barytkryställchen. Verf. konnte auf experimentellem Wege den Nachweis liefern, daſs aus einer gesättigten Lsg. von Calciumdicarbonat, dem geringe Mengen vom entsprechenden Bariumsalz beigemischt waren, Aragonit auskrystallisiert. Es wurden fünf verschiedene Lsgg. hergestellt, eine solche von reinem Calciumdicarbonat, eine zweite mit wenig Bariumsalz, eine dritte mit gleichen Teilen beider Salze, eine vierte von Bariumdicarbonat mit wenig Calciumdicarbonat u. eine fünfte nur von Bariumsalz. Nach 5—6wöchentlichem Stehen hatten sich in 1. ausgeschieden winzigste, scharf ausgebildete Rhomboëderchen von Calcit; aus 5. schön ausgebildete Kryställchen von $BaCO_3$ mit rhomb. Prisma, Pyramide, Querfläche, Querdomen und selten der Endfläche. Lsg. 4. lieferte ganz ähnliche Krystallisationen; Lsg. 2. dagegen zwar ebenfalls rhombische Kryställchen, doch fehlten diesen die in 5. stark vorherrschende Pyramide ganz. An gröſseren Kryställchen der Lsg. 2. konnte der Winkel des Prismas sogar gemessen werden zu 115° 32, der mit demjenigen des Aragonits nahe übereinstimmt (116° 16). Dieselben werden überhaupt begrenzt von $\infty P(110)$; $\infty P\breve{\infty}(010)$; $P\breve{\infty}(011)$; $P\breve{\infty}(101)$ und erwiesen sich bestehend aus Calciumcarbonat mit Spuren von Barium.

Die Kryställchen aus Lsg. 3. stehen in krystallographischer Ausbildung zwischen jenen aus Lsg. 2. und 4. erhaltenen; d. h. die Pyramide ist zwar noch entwickelt, doch nicht so vorherschend wie bei 4. Durch vorstehende Verss. wurde somit dar-

gethan, daſs aus reiner Calciumdicarbonatlsg. rhomboëdrischer Calcit, aus einer Spuren des entsprechenden Bariumsalzes enthaltenden Lsg. dagegen Aragonit auskrystallisiert. Da die oben besprochenen Pseudomorphosen sowohl Spuren von Bariumcarbonat, als auch Beimischung von Barytkryställchen enthalten, die in der reinen noch erhaltenen Calcithülle fehlen, so ist mit dem Verf. sicher anzunehmen, daſs bei Auflösung der Calcitskalenoëder von innen heraus Spuren von Barytsalzen in die Hohlräume eintraten, welche die an Ort und Stelle wieder erfolgende Ausscheidung des Calciumcarbonates in Form des Aragonits herbeiführten. — *Über den Liëvrit von Herbornseelbach in Nassau.* Derselbe findet sich im Bereiche einer etwa $2^1/_2$ Wegstunden langen Kontaktzone von Devonschiefern gegen Diabas zwischen Herborn u. Herbornseelbach und wird, wie der Liëvrit von Campiglia, von Babingtonit begleitet, auſserdem aber wie bei Campiglia von Mangansilikaten. Liëvrit aus Nassau wurde zuerst von G. VOM RATH untersucht. Dem Vf. standen bessere Krystalle zur Verfügung, darum war es ihm möglich, wesentliche Ergänzungen zu liefern.

Es sind zwei Typen zu unterscheiden, indem die Krystalle teils und zwar vorwiegend nahezu rundum entwickelt oder als dünne Prismen an einem Ende aufgewachsen sind. Die ersteren bilden ein mehr oder weniger dichtes Maschengewebe, zuweilen nehmen manche Krystalle den Habitus der garbenförmig verwachsenen Desmine an; in der Prismenzone ist ∞P vorwiegend entwickelt, an den Enden P und $P\breve{\infty}$. Bei den aufgewachsenen Krystallen treten in der Prismenzone dazu noch sehr hervor: $\infty P\bar{2}$ und $\infty P\breve{2}$; an den Enden neben P und $P\breve{\infty}$ mehrere hierzu vicinale Flächen und überdies die Basis c.

Das Axenverhältnis berechnet sich zu $a : b : c = 0{,}6795 : 1 : 0{,}4576$. Diese Werte weichen aber nicht unbeträchtlich von jenen der Liëvrite anderer Fundorte ab, indem der Liëvrit von

Elba (DES CLOISEAUX) $a : b : c = 0{,}6665 : 1 : 0{,}4427$;
Tyrill, Island (FLINK) $a : b : c = 0{,}6619 : 1 : 0{,}4382$;
Kangerdluarsuk, Grönl. (LORENZEN) $a : b : c = 0{,}6744 : 1 : 0{,}4484$.

besitzt. Der Grund dieser Unterschiede im Axenverhältnisse dürfte aber in der chemischen Zus. zu suchen sein und zwar mit dem wechselnden Mangangehalte zusammenzuhängen, insofern als der Liëvrit von Elba mit 0,7—1,5 MnO der manganärmste, jener von Nassau mit 6,7—8,6 MnO der manganreichste ist; der von Grönland mit etwa 2% vermittelt. Mit Steigen des MnO nimmt augenscheinlich die Länge der Axen a und c zu. Der Liëvrit von Tyrill wurde bisher noch nicht analysiert. (MJa. 1890. I. 1—48.) SAUER.

L. Darapsky, *Über einige Mineralien aus Atacama.* 1. *Aromit.* Aus der Pampa de Aroma im nördlichen Teile von Tarapaca stammen krystalline Stücke, welche dem Bittersalze gleichen, teils stark verwittern, teils rein durchsichtig bleiben. Die ersteren besitzen die Zus. a. der Formel: $Al_2O_3.6MgO.9SO_3.54H_2O$ entsprechend, die letzteren (b) sind fast reiner Epsomit:

	Al_2O_3	MgO	SO_3	H_2O	FeO	Na_2O	CuO
a.	5,00	12,71	33,71	48,58	—	—	—
b.	1,15	15,90	33,21	49,87	—	—	—
c.	4,68	2,87	34,59	45,36	9,45	1,03	2,12.

Unter den Sulfaten der Umgegend von Copiapo wurde ein dem a ähnlich zusammenges. Magnesiaalaun gefunden, der durch Kupfervitriol verunreinigt und ein Teil der MgO durch FeO ersetzt zeigt (c). Der als Aromit bezeichnete Magnesiaalaun a steht am Ende einer Reihe, an deren Spitze der Pickingerit sich befindet. 2. *Eisensulfate. Paposit.* Auf Grube Union, Distrikt Reventon, findet sich Paposit,

ein Sulfat von der Formel: $2Fe_2O_3.3SO_3.10H_2O$, in Form rotbrauner, strahliger, spröder Krystallbüschel, eingewachsen in einer kompakten, blauen Masse, welche vorwiegend aus Kupfervitriol besteht. Der Paposit steht zwischen Raimondit u. Hohmannit. Es folgen Mitteilungen über Hohmannit u. Amarantit, die sich nicht ganz mit jenen FRENZEL's u. WÜLFING's decken (88. 492). Von dem über Coquimbit u. Copiapit Gesagten ist bemerkenswert, dafs, da beide Mineralien in ihrer Zus. schwanken und doch nahe bei einander zu stehen kommen, da ferner Coquimbit in der Provinz Coquimba gar nicht vorkommt, vorgeschlagen wird, den Namen Coquimbit einzuziehen u. mit Copiapit generell eine Gruppe von Eisensulfaten zu benennen, in denen auf 1 Äq. Fe_2O_3 mehr als $2SO_3$ kommen, bei vollkommener Löslichkeit in W. Es bleibt dann immer noch unbenommen, die einzelnen, farbig verschiedenen Varietäten dieser Gruppe mit verschiedenen Namen zu belegen, wie Violit, Flavëit, Nivëit etc. Ein ausgezeichnetes Grenzglied dieser Reihe bildet der *Fibroferrit*, welcher auf Tierra Amarilla beschränkt scheint, durch seinen Habitus in perlgrauen bis gelbgrünen Faserschnüren schon auffällig ist. Die Zus. entspricht etwa der Formel: $Fe_2O_3.2SO_3.10H_2O$; nur teilweise unter Aufquellen in W. l. *Rubrit* wird ein aus der Nähe des Rio Loa stammendes, hochrot gefärbtes Salz genannt, welches bestand aus:

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	H_2O
18,22	3,01	4,10	5,62	41,15	27,64.

Deutet man CaO u. MgO als Gips- u. Bittersalzbeimischung, so bleibt für das Eisensulfat übrig: $Fe_2O_3.2SO_3.3H_2O$. — *Botryogen* fand sich bei Tierra Amarilla zwischen Kupfer- u. Eisenvitriol; es ist ein Eisenoxydoxydulalaun, in welchem $1H_2O$ durch Coquimbit ersetzt ist. *Thenardit* in losen Stücken von ansehnlicher Gröfse. Das wasserfreie Natronsulfat besitzt geringe Beimengungen von Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Cl, H_2O. Die steil pyramidalen Krystalle weisen verschiedene Zwillingsverwachsungen auf. *Steinsalz* aus der Nähe von Chañaral (?) bildet eine Druse von schwarzen bis zollgrofsen Würfeln, die so viel fremdes Material eingeschlossen besitzen, dafs nur $^1/_3$ der Krystallmasse aus NaCl besteht u. über 55% unlösl. beigemengt ist. (MJa. 1890. I. 49—70.) SAUER.

A. Kenngott, *Über Pyrophysalith von Finbo.* Diese Varietät des Topas bildete in einem grobkörnigen Ganggranite einen nahe 5 cm grofsen Krystall, der sich in eine gelbliche, bez. grünliche Substanz umwandelt u. auf Blätterdurchgängen mit Glimmerschüppchen bedeckt ist. — *Martit* von Ypanema, Prov. Sao Paulo (Brasilien), lag in bis 6 cm grofsen Krystallen vor, an den Magnetismus, oktaedrische Spaltbarkeit und Umwandlung in Brauneisenerz beobachtet wurden. (MJa. 1890. I. 87—92.) SAUER.

F. v. Sandberger, *Arsenikkies von Goldkronach.* In kleinen Krystallen der Form ∞P, $^1/_4\breve{P}\infty$ im Gestein eingewachsen, besitzt eine D_4. 6,09 u. eine bemerkenswerte Beimengung von Antimon. Eine von HILGER ausgeführte Analyse ergab (1):

	S	As	Sb	Fe	Ag[1]
1.	20,84	41,36	3,73	34,07	0,002 $Fe[As(Sb)S]_2$
2.	17,27	42,89	—	34,64	4,38.

[1] Vom Probierer MANN bestimmt.

Ein anderer *Arsenkies* von Neusorg (Markt Redwitz) in derbem Quarz eingewachsen, ebenfalls von HILGER analysiert, ergab einen auffällig hohen Gehalt an Ni (4,38%, Anal. 2) bei einer D_4. 5,96. Die Formel dieses Arsenkies würde sich gestalten zu: $(^8/_9Fe.^1/_9Ni).2SAs$. Von der Grube Katharina bei Imsbach (bayr. Pfalz) wurden Proben von derbem *Kupferglanz* ebenfalls von HILGER analysiert, welche eine Beimengung von 2,70% Arsenkies ergaben. Mitgeteilt wird ferner der Fund von *Cordierit* in einem Einschlusse von Basalt des Calvarienberges von Fulda, des

ersten Einschlusses dieser Art in diesen Gebieten; endlich noch eine ebenfalls von Hilger in Erlangen ausgeführte Analyse des Phonolithes von der Heldburg:

SiO_2	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CuO	Na_2O	K_2O	H_2O
56,70	0,00052	24,42	1,28	1,32	0,0005	12,04	4,10	1,59.

(Bemerkenswert für diesen Phonolith ist, dafs CaO u. MgO nur in Spuren gefunden wurden; hierin, wie in dem niedrigen SiO_2- u. hohem Na_2O-Gehalte nähert sich der Phonolith jenem vom Borčzen bei Bilin, welcher jedoch immer noch 0,88 CaO aufweist. D. Ref.) (MJa. 1890. I. 99—101.) Sauer.

F. Becke, *Über Dolomit und Magnesit und über die Ursache der Tetardoëdrie des ersteren* (vgl. **90.** II. 494). Die neu untersuchten, bis 3 cm grofsen Dolomitkrystalle von Binnenthal zeigen im wesentlichen die Kombination 0 R, + R, $-{}^4/_5$ R, — 2 R, die für das Binnenthal neue Form $-{}^1/_2$ R; 0 R ist parallel den Kanten + R stark gestreift. Zwischen 0 R u. $-{}^1/_2$ R schiebt sich eine breite, meist stark gekrümmte, oft gestreifte Fläche ein, ferner beobachtet man Treppen auf + R u. Ätzgruben auf 0 R. Diese Skulpturen werden als natürliche Ätzerscheinungen gedeutet. Dazu gesellen sich Hemiskalenoeder, unter denen $\frac{4\,R\,3}{2}$ die besten Reflexe lieferte. —

Dolomit von Scaleglia, ein analoges Vorkommen wie jenes im Topfstein von Zöptan i. M. Die Krystalle sind z. Teil farblos und bisweilen mit Magnesit verwachsen. Viele Krystalle zeigen aufser Grundrhomboeder u. kleinen dreieckigen Endflächen keine weiteren Formen, gleichwohl verrät sich die Tetardoedrie durch einseitige Streifung gewisser Rhomboederflächen. Beobachtet wurden die Flächen: 0 R (111); + R (100); $\frac{R\,3}{2}(20\bar{1})$; $\frac{4\,R\,3}{2}(7\bar{5}\bar{1})$; $\frac{R^5/_3}{2}(4\bar{1}0)$; $\frac{8\,R\,2}{2}(\bar{7}\bar{9}3)$. Die beiden letzteren Formen sind neu für Dolomit. Nicht wenige der von diesem Fundorte unters. Krystalle zeigen Andeutungen von Zwillingen nach ∞P 2 (10$\bar{1}$), ferner Ätzfiguren auf Rhomboederflächen. *Magnesitkrystalle von Scaleglia* bilden zum Teil skelettartig ausgebildete Rhomboeder (72° 33,6'), an welchen, zum ersten Male beobachtet, auch Flächen von Skalenoedern, u. zwar von zwei verschiedenen auftreten. Das eine ist das sehr häufige Skalenoeder + R 3 (20$\bar{1}$). Das zweite Skalenoeder zeigt völlig matte Flächen, welche in der Kantenzone von — 2 R liegen. Von Wichtigkeit ist, dafs die hemiëdrischen Flächen vollzählig am Magnesit auftreten, während am Dolomit derselben Lokalität dasselbe Skalenoeder (20$\bar{1}$) nur als Hemiskalenoeder entwickelt ist; das scheint dafür zu sprechen, dafs der Magnesit nur hemiëdrisch, der Dolomit aber tetartoedrisch entwickelt ist und beide in nicht so nahe Beziehung zu setzen sind, wie es bisher geschah. Wenn es nun im hohen Grade wahrscheinlich ist, dafs Magnesit u. wohl auch Siderit und Manganspat rhomboedrisch-hemiëdrisch krystallisieren, während Dolomit tetardoedrisch krystallisiert, so liegt es nahe, als Ursache der Tetardoedrie beim Dolomit das Eintreten zweier ungleicher Metallatome (Ca, Mg) in die Formel $R_2C_2O_6$ anzusehen. (Tsch. **11.** 224—60.) Sauer.

P. N. Wenjukoff, *Sphärolith-Tachylit von Sichota, Alin im Usurigebiete.* In pechglänzender Glasmasse finden sich als Ausscheidungen lediglich bis 5 mm grofse Sphärolithen, ferner kleine (0,003 mm grofse) Kügelchen mit körniger Masse erfüllt, endlich typische Globuliten. Die Sphärolithen sind von heller Randzone umgeben. Zus. des Gesteines = 1; heller Rand der Sphärolithen 2, dunkler Kern 3.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	D.
54,19	24,40	2,72	2,04	7,85	5,70	1,72	1,85	2,514
53,41	22,73	6,25		7,65	6,42	—	—	2,781
53,29	21,65	4,79	2,45	7,10	6,60	1,02	2,72	2,892

(Bull. Soc. Belge géol. I. 165—76; MJa. 1890. I. 54—55. Ref. Mügge.) Sauer.

G. Mercalli, *Petrographisch-geologische Beobachtungen an den Vulkanen von Cimini.* Am Mte. Soriano treten auf: felsitischer Dacit u. Trachyt, glimmerreich, sowie olivinführende Trachyte; am Krater von Vico: Trachyt, Sanidinit als Einschluſs der Tuffe, Augittrachyt, olivinführender Trachyt, Leucittephrit mit allen Übergängen zu Leucitbasalt; Leucitophyr in Auswürflingen. Auſser erwähnten Sanidiniden finden sich noch grobkrystalline Auswürflinge, welche abwechselnd vorherrschend führen Glimmer, Pyroxen, Olivin; auſserdem finden sich darin noch Anorthit, Magnetit, Titanit, Amphibol, Nosean, Melilith, Melanit. (RLom. **22**. Mil. 1889; MJa. 1890. I. 80. Ref. KALKOWSKY.) SAUER.

F. Quiroga, *Petrographische Notizen.* In der Serrania de Cuenca tritt olivinreicher Nephelinbasalt auf. Bemerkenswert ist der Ca-Gehalt des Olivines, wie die Analyse zeigt:

SiO_2	MgO	FeO	CaO
41,38	47,86	9,92	1,23.

Calcium fand sich desgl. in Olivinen der Basalte von Cindad-Real. — Tachylit wurde im Gebiete von Olot nachgewiesen. — Der carbonische Kalkstein von Prellezo (Santander) enthält ringsum ausgebildete *Quarzdihexaeder*. (An. soc. esp. hist. nat. **16**. 209—22; MJa. 1890. I. 80—81. Ref. KALKOWSKY.) SAUER.

A. Cathrein, *Zur Dünnschliffsammlung der Tiroler Eruptivgesteine.* Die ganze Sammlung gliedert sich in drei Teile zu je 30 Dünnschliffen, deren erster die Eruptivgesteine, der zweite die krystallinen Schiefer, der dritte die metamorphen Lagergesteine zur Anschauung bringt. Die Sammlung vereinigt nur Typen; also im ersten Teile Typen von Tiroler Eruptivgesteinen, nämlich: Granite, Porphyre, Syenite, Syenitporphyre, Diorite, Dioritporphyre, Norite, Noritporphyrite, Diabasporphyrite, Basalte; im speziellen: den roten Granit von Predazzo, den weiſslichgrauen von der Franzensfeste, den Hornblendegranitit von der Cima d'Asta, Tonalit (Quarzdiorit) von Adamello, den bräunlichroten Porphyr von Branzoll, graugrünen Quarzporphyr aus dem Sarnthale bei Bozen, Biotit führenden Quarzporphyr aus dem Pozzethale südlich Predazzo (spärolithisch), den schwarzen Vitrophyr von Fleims (mit Plagioklas, Augit u. Enstatit), den normalen Syenit von Viezena in Fleims, Augitsyenit von der Nordseite des Mulatberges (Predazzo), Syenitporphyr vom Mulatberge (Ganggestein), Eläolithsyenitporphyr (Liebeneritporphyr) von Viezena, Quarzdiorit, Augitdiorit und Uralitdiorit von Monzoni, olivinhaltigen Augitdiorit von Monzoni, Dioritporphyrit von Töll, Granatporphyrit von Ulten, Quarzdioritporphyrit, Dioritporphyrit vom Ortler (Ortlerit), desgl. aus dem Suldenthale (Suldenit), Augitdioritporphyrit von Roda, Norit von Säben, Noritporphyrit (Enstatitporphyrit) von Klausen u. Steg, Diabasporphyrit von i Sassi (Labradorporphyr), desgl. von Bufaureberg im Fassathale (Augitporphyr), desgl. von Viezena (Uralitporphyrit); Melaphyr von Malinverno; Feldspatbasalt vom Monte Baldo (Etschthal), Feldspatbasalt von Predaglia bei Isera, gegenüber Roveredo. (MJa. 1890. I. 81—82.) SAUER.

W. Cross, *Über einige Eruptivgesteine von Custer Co., Colorado.* Die Gesteine stammen aus der Nähe der Silberstätte Silvercliff u. Rosita, es sind: Ryolithe, Gänge im Gneis u. sowie Breccien bildend; makro- u. mikroskopisch nur Quarz, Sanidin u. Granat bemerkbar; letzterer führt Glaseinschlüsse; Erze u. Glas fehlen. Analyse 1. Material vom Mt. Round Mountain. Trachyte durchsetzen alle übrigen Eruptivgesteine des Gebietes, es sind Sanidin-Oligoklas-Biotittrachyte mit wenig Quarz. (2. Game Ridge); durch feine u. gleichmäſsige Verteilung des Magnetits nehmen dieselben eine dunkelere Farbe an (3). Syenite als weit fortstreichende Gänge im Gneis (Hornblendebiotitsyenite mit zwei sich umwachsenden Hornblenden, einer bräunlichen u. bläulichgrünen). (Anal. 4. Südhang der Blue Mountains.) Peridotit vom Mt. Boymine, grobkörnig; braune Hornblende, Biotit, Bronzit, Olivin, access. Plagioklas u.

Sillimanit. Hierzu Anal. 5. Augitdiorit von Mt. Fairview: Augit, Plagioklas, access. Orthoklas, Biotit, Olivin. In Anal. 6 dieses Gesteines der Kaligehalt auffällig hoch. Sanidin führender Andesit, Rosita Hills, beiderlei Feldspat, Augit u. Biotit als porphyrische Ausscheidungen einer dunkelen Grundmasse mit wenig Quarz. Anal. 7.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	D.
1.	75,20	12,96	0,37	0,27	0,003	0,29	0,12	8,38	2,02	0,58	—
2.	66,03	18,49	2,18	0,22	—	0,96	0,39	5,86	5,22	0,85	2,592
3.	65,41	18,78	0,94	0,72	—	1,58	0,16	5,41	5,91	1,38	2,621
4.	59,78	16,86	3,08	3,72	0,14	2,96	0,69	5,01	5,39	1,58	2,689
5.	46,03	9,27	2,72	9,94	0,40	3,53	25,04	0,87	1,48	0,64	3,228
6.	50,98	18,73	4,19	4,92	0,11	8,82	3,48	3,56	4,62	0,58	2,870
7.	63,49	18,40	2,44	1,09	0,16	2,30	0,66	4,62	5,70	1,04	—

Überdies: P_2O_5 in 2 : 0,04; in 5 : 0,17; 6 : 0,10; CO_2 in 4 : 0,75; S in 5 : 0,01.
Analytiker: Eakins.
(Proc. Color. Soc. 1887. 228—50. MJa. 1890. I. 83—84. Ref. Mügge.) Sauer.

R. Brauns, *Über die Entstehung der sogen. Rutschflächen im bunten Sandsteine der Umgebung von Marburg.* Im Gegensatze zu v. Könen, der Ausscheidung von SiO_2 auf den Kluftflächen annimmt, sind die besagten Flächen als echte Spiegel, als Gleitflächen zu deuten, für welche die zerriebenen Quarzkörnchen auf der engen Spalte das Politurmittel abgaben. (MJa. 1890. I. 97—98.) Sauer.

Hübener, *Eine Stahlquelle auf Sylt.* Ein Bohrbrunnen in Westerland auf Sylt ergab einen Eisengehalt, welcher sich als weit höher erwies als in den altberühmten Stahlwässern, wie Pyrmont etc. Die Analyse lieferte folgende Zahlen (g in 1 l):

Kieselsäure	0,024 000
Zweifach kohlensaures Eisen	0,127 103
„ „ Mangan	0,002 060
„ „ Calcium	0,089 164
Thonerde (mit Spuren Phosphorsäure)	0,002 500
Schwefelsaures Calcium	0,084 660
Chlorcalcium	0,083 113
Chlormagnesium	0,086 082
Brommagnesium	0,000 878
Jodmagnesium	0,000 031
Chlornatrium	1,425 266
Chlorkalium	0,284 165
Freie Kohlensäure	0,172 397

Die Einrichtung eines Stahlbades auf Sylt wird nächsten Sommer beendet sein. (ChZ. **14**. 1410.) Hefelmann.

E. Ludwig, *Die Mineralquellen Bosniens.* (Schluſs von S. 468). Die nachfolgenden analytischen Mitteilungen bilden den Schluſs dieser überaus umfangreichen Arbeit, welche nicht weniger als 32 verschiedene Mineralquellen Bosniens umfaſst u. als die wichtigste Ergänzung der auf die Erforschung der Mineralschätze Bosniens hinzielenden Unterss. der österreichischen Geologen anzusehen ist.

Die Therme Vručica bei Tesang (1), Temp. 29° C. mit reichlicher Entwickelung von CO_2; klar u. geruchlos. D^{15}. 1,00303. — *Die Therme von Kulasi* (2), dem Flyschgebiete u. in der Nähe eines mächtigen Serpentinstockes entspringend, klar, geruchlos, alkalisch reagierend. Temp. 30,5°, $D^{15.5}$. 1,00024. Die Analyse scheint durch nachträgliches Hinzutreten von Ätzkalk in ihren Werten wesentlich modifiziert zu sein u. dürfte vorläufig nur bedingten Wert haben. — *Die Schwefelquelle von Smodelac*

bei Jelovac (3) entspringt dem Tertiär mit einer Temperatur von 13°, riecht stark nach H_2S u. ist schwach opalisierend. Sie gehört zu den kalten Schwefelquellen wie jene von Crailsheim, die obere Wildbadquelle von Hassfurt (Bayern), jene von Zaisenhausen (Baden) u. a. — *Die Therme Gorni Seher in Banjaluka* (4) hat schon Veranlassung zur Errichtung römischer Bäder gegeben, u. tritt gegenwärtig an verschiedenen Stellen einer Spalte mit einer Temperatur von 33,7° u. gleichzeitig ausströmendem Gase hervor. Die Zus. des letzteren ergab 24,61 CO_2, 1,28 O, 74,11 N. — *Die Therme von Slatina Ilidze bei Banjaluka* (5) entsteigt mit einer Temperatur von 40,3° dem Flyschgebiete mit Gasexhalationen (94,56% CO_2, 5,44% N). — *Die Säuerlinge von Slatina Ilidze* (6) entspringen wenige hundert Schritte von voriger Therme mit einer Temperatur von 19° C., sind klar, farblos u. schmecken wie Eisensäuerling. Im übrigen ist die Zus. der Therme u. Säuerlinge eine wohl übereinstimmende. — *Die Therme von Gata bei Bihac* (7) im Gebiete des Karstplateaus gelegen (mit vielen Trichtern in den grauen u. gelben Jurakalken); am Absturze des Plateaus erscheinen mit aufgerichteten Schichten weiße, neogene Plattenkalke, welche bis Bihac sich erstrecken. Temp. 36,2°. Die begleitenden Gase bestehen aus 6,56 CO_2 u. 93,43 N. — *Die Therme von Fojnica* (8) aus krystallinischen Thonschiefern u. Glimmerschiefern von bemerkenswerter Stärke hervorkommend, besitzt dieselbe eine Temperatur von 29,5°. Das mit ausströmende Gas besteht aus 5,59 CO_2, 94,40 N. *Die Therme von Banja bei Visegrad* (9) tritt in einem Gebiete hervor, da ein mächtiges Serpentinmassiv, welches Träger von Chromerzlagern ist, Triaskomplexe durchsetzt. Temp. 34,8° C., das W. ist klar u. geruchlos, doch von fadem Geschmacke.

	1	3	4	5	6	7	8	9
Schwefels. Kalium . .	0,649	0,057	0,279	0,773	0,775	0,194	0,054	0,039
„ Natrium .	5,010	0,600	1,163	0,755	3,977	4,781	0,174	0,181
„ Strontium .	—	0,117	0,005	0,066	—	0,041	—	—
„ Calcium . .	—	17,438	1,327	9,238	8,994	4,329	—	—
Chlornatrium	5,554	0,515[1]	—	—	—	—	0,072	0,077
Chlorcalcium	—	0,017	0,297	1,076	0,888	3,319	—	—
Chlormagnesium . . .	—	—	—	—	—	0,154	—	—
Borsaures Natrium . .	0,100	—	—	0,077	—	—	—	—
„ Magnesium .	—	—	—	—	0,008	—	—	—
Phosphors. Calcium . .	0,024	0,007	0,004	0,005	0,008	—	0,003	—
Natriumdicarbonat . .	0,171	—	—	—	—	—	0,451	0,030
Calciumdicarbonat . .	15,788	0,425	4,974	6,824	7,576	—	2,474	1,990
Magnesiumdicarbonat .	5,059	3,820	3,526	5,077	5,161	2,836	0,905	1,123
Strontiumdicarbonat .	0,03	—	—	—	—	—	—	0,002
Eisendicarbonat . . .	0,142	—	0,048	0,066	0,066	0,004	0,007	0,004
Mangandicarbonat . .	0,044	—	0,010	—	0,029	0,015	0,003	—
Thonerde	0,008	0,003	0,001	0,003	0,005	0,002	0,001	0,001
Kieselsäure	0,331	0,211	0,229	0,313	0,229	0,241	0,311	0,265
Organische Substanz .	0,30	Spur	0,100	0,130	0,064	0,040	0,026	0,028
Freie Kohlensäure . .	5,051	0,734	1,284	6,194	11,649	0,168	0,267	0,010
Spuren von	Br, J Li	Fe, Mn Ba, SO	Li	Li, Mn	Li, Sr	Ba, Li P_2O_5	Sr	P_2O_5

[1] = Calciumsulfhydrat.

	Cl	SO_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3
2	0,195	0,051	0,159	0,005	0,015	0,422	0,607	0,008	0,004	0,007
					Org. Subst. 0,087	Spur Mn, Sr.				

(Tsch. **11.** 183—213.) SAUER.

C. H. Bothamley, *Die Schwefelwässer von Yorkshire.* Ein Teil der Schwefelwässer von Yorkshire, die aus der Nähe von Harrogate, entspringt aus grofsen Tiefen u. enthält wenig organische Substanz, 14 Tle. Salze in 1000 Tln., u. darunter 12 Tle. ClNa u. viel *Chlorbarium*, Sulfate fehlen, Bromide, Jodide u. Lithium sind in kleinen Mengen zugegen; ein Liter enthält 80 ccm H_2S. Die Wässer von Askern sind mehr Oberflächenwässer, enthalten 2 Tle. Salze in 1000, wovon die Hauptmenge Calciumcarbonat u. Calcium- u. Magnesiumsulfat sind. Chloride sind in geringen Mengen zugegen, Jodide in Spuren, Kalium, Lithium, Barium u. Brom fehlen; 1 l enthält bis zu 50 ccm H_2S. (British Association Leeds. Section B; ChN. **62**. 191—92.)

BODLÄNDER.

G. F. Kunz, *Über fünf neue amerikanische Meteoriten. Mit sechs Holzschnitten.* 1. *Über eine grofse Anzahl von Meteoriten, welche in Brenham Township, Kiowa County, Kansas, entdeckt wurden.* Die Eisenmassen, welche nur wenig in die Erde eingeschlagen, aufgefunden wurden, blieben lange Jahre hinsichtlich ihrer meteorischen Natur unerkannt u. wurden in der steinlosen Gegend als Beschwerungsmaterial zu ländlichen Zwecken verwandt, von welcher Verwendung sie deutliche Spuren in Abschabungen der Oberfläche an sich tragen. Von der grofsen Menge der der Hauptsache nach auf einem Terrain von 60 Acres (24 ha) aufgefundenen Meteoriten, giebt folgender Katalog einen Begriff:

	Gewicht			Gröfse			D.
1.	466 Pfund	= 211,818 kg;		61 zu 48 zu 37 cm	. . .		5,22
2.	345 „	= 158,818 „		60 „ 37 „ 29 „	. . .		7,27
3.	219 „	= 99,535 „		51 „ 41 „ 26 „	. . .		—
4.	211 „	= 95,909 „		— „ — „ — „	. . .		—
5.	125 „	= 58,863 „		— „ — „ — „	. . .		—
6.	54,96 „	= 25,080 „		— „ — „ — „	. . .		—
7.	101,5 „	= 46,136 „		35 „ 26 „ 27 „	. . .		—
8.	75 „	= 34,09 „		32 „ 22,5 „ 15 „	. . .		7,27
9.	71,5 „	= 32,485 „		27 „ 23 „ 22 „	. . .		5,22
10.	60 „	= 27,272 „		36 „ 21 „ 17 „	. . .		—
11.	40 „	= 18,181 „		22 „ 21 „ 13 „	. . .		6,41
12.	36 „	= 16,363 „		22 „ 22 „ 16 „	. . .		—

Ferner wurden 18 Massen im Gewichte von 18 bis herab zu 1 Pfund (7—0,4 kg) und einige wenige im Gewichte von etwa einer Unze (30 g) gefunden. Der Beschaffenheit nach trennen sich die Massen in zwei Typen: Nr. 2 u. Nr. 8 sind Nickeleisen mit deutlicher, oktaedrischer Struktur, die übrigen Pallasite mit glänzenden Olivinkrystallen, welche sich leicht loslösen und gute Messungen gestatten. Bisweilen sind sie von einer dunkleren Zone umgeben, eine innige Mengung mit Troilit, wie eine von J. S. DILLER ausgeführte Unters. u. Mk. in Übereinstimmung mit der unten reproduzierten Analyse ergab. Von sonstigen Bestandteilen lassen sich Troilit in runden, 1—5 mm grofsen Körnern u. dünnen Blättchen, sowie 2 mm grofse Partieen von Graphit erkennen. Interessant ist, dafs die Beschaffenheit dieser Pallasite mit derjenigen sehr nahe übereinstimmt, welche die von PUTNAM im Little Miami Valley, Ohio, aufgefundenen u. dort zu prähistorischen Artefakten verarbeiteten besitzen. Die Verwandtschaft ist gröfser, als die mit dem Eisen aus der Carroll County, Kentucky, mit welchen das Material der Artefakte früher als vermutlich identisch betrachtet worden war. Von L. G. EAKINS ausgeführte Analysen lieferten:

1. Eisen. — 2. Olivin. — 3. Die dunklere Aufsenzone des Olivins.

Fe	Ni	Co	Cu	P	S	C	Si	Summe
88,49	10,35	0,57	0,03	0,14	0,08	Spur	Spur	99,66

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	CoO	MnO	MgO	S	Summe
2.	40,70	Spur	0,18	10,79	0,02	—	0,14	48,02	—	99,85
3.	34,14	—	—	23,20	Spur	0,03	0,09	40,19	5,42	103,07[1].

[1] Nach Abzug von 2,71 % O (äquivalent mit S) 100,36.

D. des Eisens 7,93; des Olivins 3,376.

2. *Der Meteorit aus der Winnebago County, Iowa.* Unmittelbar nach einer glänzenden Meteorerscheinung wurden am 2. Mai 1890 die Steine auf einem etwa 1,5 km breiten und 3 km langem Terrain zu Leland, ungefähr 18 km nordwestlich von Forest City in der genannten Grafschaft unter 43° 15′ nördl. Breite u. 93° 45′ westlich von Greenwich gefunden. Der Fall lieferte Steine von 80 Pfund (36 kg), 66 Pfund (29,7 kg), 10 Pfund (4,5 kg), zwei von 4 Pfund (1,8 kg) u. gegen 500 kleinere Fragmente, wobei noch eine Anzahl in das benachbarte Minnesota geflogen sein soll. Die Steine gehören zu den Chondriten, haben eine dünne Schmelzkruste u. sind so porös, daſs beim Eintauchen in W. behufs Bestimmung der D. sich Luftblasen entwickeln. Auf frischer Fläche läſst sich Eisen, Troilit, Graphit, Anorthit u. Enstatit erkennen. Nach den von L. G. Eakins ausgeführten Analysen bestehen die Steine aus 19,40 % Nickeleisen, 6,19 % Troilit, 36,04 % in HCl l. und 38,37 % in HCl unl. Silikaten, das Eisen neben Spuren von P aus 92,65 % Fe, 6,11 % Ni, 0,65 % Co (Summe 99,41); D. der Gesamtmasse 3,804.

1. Lösliche Silikate: a. Analyse; b. umgerechnet auf 100 unter Abzug von 6,01 % FeO, dessen Fe als an S gebunden angenommen wird. — 2. Unlösliche Silikate: a. Analyse; b. umgerechnet auf 100.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	NiO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1 a.	17,82	—	—	14,27	0,17	Spur	0,31	18,28	Spur	Spur	52,18[1]
b.	39,74	—	—	18,42	0,38	—	0,69	40,77	—	—	100
2 a.	26,49	2,59	0,12	4,49	Spur	—	1,45	11,50	0,07	1,01	47,672
b.	55,51	5,43	0,25	9,45	Spur	—	3,00	24,09	0,15	2,12	100

[1] Nach Abzug der für die gefundene Menge S = 2,67 % äquivalenten Menge O = 1,34 %. — Aufserdem Spur von P_2O_5.

3. *Meteorstein von Ferguson, Haywood County, Nordcarolina.* Der Stein wurde unmittelbar nach seinem Niederfallen, noch heifs, am 18. Juli 1889 aufgehoben, zu zwei Drittel in den Boden eingeschlagen, ging aber noch vor eingehender Unters. verloren, so daſs sich nur noch konstatieren läſst, daſs es ein Chondrit war, daſs sein Gewicht etwa 8 Unzen betrug, und daſs er den Steinen von Mocs ähnelte.

4. *Das Meteoreisen von Bridgewater, Burke County, Nordcarolina.* Etwa 3 km von der genannten Lokalität unter 35° 41′ nördl. Breite und 81° 45′ westlich von Greenwich wurde das Eisen aufgefunden u. kam in zertrümmerter Gestalt zur Unters. Zwei Stücke wogen 10,5 Pfund (4,7 kg) und 18,5 Pfund (8,3 kg), so daſs das ganze Stück, von dem eine Abbildung beigegeben ist, und dessen Dimensionen auf 22,5 zu 15 zu 10 cm angenommen werden, zu 30 Pfund (13,63 kg) geschätzt wird. Eine stark oxydierte Kruste ist noch zum Teil erkennbar; das Eisen ist von deutlicher, oktaedrischer Struktur; die Widmannstätten'schen Figuren treten beim Ätzen sehr deutlich hervor. Die von F. P. Venable ausgeführte Analyse siehe bei der nächsten Nummer unter A.

5. *Meteoreisen von Summit, Blount County, Alabama.* Der Fundort liegt unter 33° 41′ nördl. Breite u. 86° 25′ westlich von Greenwich. Das Eisen mit stark oxydierter Oberfläche ist 12,5 zu 5 zu 7,5 cm groſs, 2,2 Pfund (1 kg) schwer und sehr reich an Eisenchlorid (Lawrencit), das auf der Oberfläche ausschwitzt. Widmannstätten'sche Figuren entstehen beim Anätzen nicht, wohl aber eine feine Linierung.

Das ganze Stück und die Anätzungsfläche ist abgebildet. Unter B ist die von F. P. VENABLE ausgeführte Analyse reproduziert.

	Fe	Ni	Co	P	Cl	Summe	D.
A.	88,90	9,94	0,76	0,35	0,02	99,97	6,617
B.	93,39	5,62	0,58	0,31	—	99,90	6.949.

(Sil. [3.] **40**. 312—23. 1/10.) NIES.

Analytische Chemie.

Ferd. Fischer, *Apparate zur Untersuchung von Feuerungen.* 1. *Apparat zur Bestimmung hoher Temperaturen.* Um die vom Vf. früher (D. **227**. 468) beschriebene Vorrichtung zum Erhitzen der durchbohrten Cylinder aus Pt oder weichem Schmiedeeisen für wagerechte u. senkrechte Feuerkanäle verwenden zu können und den glühenden Cylinder rasch u. sicher in das Wassergefäfs zu bringen, verwendet Vf. jetzt einen mit entsprechendem Ausschnitt versehenen, schmiedeeisernen Behälter, an dessen 0,5 m langem Stiel ein durch Asbestscheibe geschützter Holzgriff angebracht ist. Die scharfen Kanten des Metallcylinders sind etwas abgerundet. — Das Kalorimetergefäfs wird aus starkem Messingblech hergestellt und innen mit Asbest ausgekleidet. Das Wassergefäfs aus dünnem, versilbertem Cu-Blech ist durch einen Asbestring im unteren Teile des Kalorimetergefäfses festgehalten u. trägt einen Siebboden, der verhütet, dafs der Metallcylinder auf den Boden fällt. Der obere starke Rand liegt auf dem Kalorimetergefäfs sicher auf; an der Berührungsstelle ist ein dünner Asbestring gelegt, und die Fuge mit Lack wasserdicht geschlossen. Das Thermometer ist unten durch eine Blechhülse, die mit zahlreichen Öffnungen versehen ist, geschützt. Der Raum zwischen Kalorimeter- u. Wassergefäfs ist mit Daunen gefüllt. Bei Verwendung eines 20 g schweren Pt-Cylinders benutzt man einen 125 g Wasser (Gesamtwasserwert) entsprechenden Apparat, für Eisencylinder ein gröfseres Gefäfs von 250 g Wasserwert.

2. *Lufthermometer.* Zur Bestimmung der Temperatur in Porzellanröhren beim Erhitzen in Wasserdampf u. dgl. verwendet Vf. ein kleines Porzellanrohr (der Berliner Manufaktur), welches aus einem unten geschlossenen Rohrstück mit angesetztem Porzellanrohr von nur 1,5 mm innerer Weite besteht. Dasselbe ist durch einen engen, dickwandigen Gummischlauch mit einem engen, mit Dreiweghahn versehenen Glasrohr verbunden, das in das Mefsrohr ausläuft. Das Porzellangefäfs wird in ein weiteres Porzellanrohr mittels Stopfen eingelassen. Die zu untersuchenden Kohlen oder dgl. werden zwischen 2 Asbestscheiben, welche am Umfange ausgezackt sind, in das weitere Porzellanrohr gefüllt, welches ein Luftzufluís- u. Gasablafsrohr, letzteres seitlich, in Stopfen eingelassen trägt. Das möglichst gleichmäfsige Erhitzen des Porzellanrohres vermitteln gebogene Asbestplatten, welche in doppelter Lage durch eiserne Schienen etc. an den Stirnplatten gehalten werden. Die Erhitzung geschieht mittels 12 Brennern, deren Flammengase zwischen den Asbestplatten erst wieder nach unten ziehen, ehe sie entweichen.

3. *Apparat zur Untersuchung von Generatorgas, Wassergas u. dgl.* Das Arbeitsrohr des früheren Apparates (ZAng. 1887. II. 147) ist jetzt birnenförmig gestaltet, um die mit O gemischten Gase durch Pt.-Drähte zur Verbrennung bringen zu können. Durch die Verschraubung geht ein Glasrohr mit zwei isolierten Cu-Drähten, welche oben in dicke Pt-Ösen auslaufen, die miteinander durch eine feine Pt-Spirale verbunden sind.

4. Zum Abschmelzen der Gasproben enthaltenden Glasrohre im Freien hat Vf. eine praktische Öllampe mit Lötrohr konstruiert.

5. Zur *Beurteilung von Feuerungsanlagen* ist es durchaus nötig, mehrere nach

hintereinander folgende Einzelanalysen anzustellen, um den Einfluſs des Schürens etc. festzustellen. Vf. hat seinen früheren Apparat (FISCHER's Jahresbericht 1880. 230) in eine sehr handliche, kompendiöse Form gebracht.

6. *Brennwertbestimmungen.* Die Verbrennung geschieht in einem Korbe aus Pt-Drahtgewebe, welcher an das O zuführende Rohr anschlieſst. Der Korb ist von einem Behälter aus Pt-Blech umgeben, der an dem O-Rohr angehängt ist. Zur Zündung u. Verbrennung des Koks wird durch ein 1 mm weites Pt-Rohr elektrolytischer H eingeleitet. Die Verbrennung ist wesentlich besser als im Tiegel, wie Vf. früher (FISCHER's Jahresber. 1885. 207) vorschrieb. Eine Unters. der Verbrennungsprodd. ist bei genauen Versuchen trotzdem nötig. (ZAng. 1890. 589—94. [12/9.*] Bremen.) HEFELMANN.

G. Lunge, *Einige Verbesserungen der analytischen Methoden für die Schwefelsäure- und Sodafabrikation.* Diese Verbesserungen beziehen sich auf die analytischen Methoden, welche Vf. im Auftrage der ver. deutschen Sodafabrikanten in Verb. mit einer von diesem Vereine eingesetzten Kommission 1883 herausgegeben hatte (Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- u. Ammoniakfabrikation. Berlin 1883).

1. *Brennmaterialien und Feuerungen.* An Stelle des FLETCHER'schen Ätheranemometers sind auch die Differentialanemometer von SEEGER, KÖNIG u. a. anwendbar. Vf. weist ferner auf die von ihm (**89.** I. 830) entw. einfache Formel zur Berechnung des Nutzeffektes aus der CO_2-Bestimmung im Rauchgase hin.

2. *Schwefelsäurefabrikation.* Für die Analyse der Abbrände ist das Verfahren von WATSON das einfachste und beste.

Analyse der Kiesöfenröstgase. Man bestimmte bisher nach REICH den SO_2-Gehalt der Röstgase mittels Durchleiten durch ein bestimmtes Vol. J.-Lsg. bis zur Entfärbung. Da Röstgase nachweislich manchmal einen bis ca. 10 % ihres S-Gehaltes erreichenden %-Gehalt an SO_2 zeigen, so bestimmt Vf. statt des SO_2-Gehaltes die Gesamtsäure mittels Durchleiten durch Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator. Statt der einfachen Flasche des REICH'schen Apparates bedient sich Vf. einer (WOULFF'schen) Absorptionsflasche, deren Gaseintrittsrohr unten geschlossen u. unterhalb des Spiegels der Fl. mit vielen nadelfeinen Öffnungen durchbohrt ist, so daſs das Gas in vielen kleinen Bläschen durch die Fl. streicht. Man beschickt die Flasche von 400 ccm Inhalt mit 230 ccm W., 10 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge und 3 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. Der %-Gehalt des Gases berechnet sich nach der Formel $\frac{100\ n}{n+m}$, wobei n = 11,14 ccm, m das auf 0° und 700 mm reduzierte Vol. des aus dem Aspirator ausgeflossenen W. bedeutet. Zuletzt muſs längere Zeit geschüttelt werden, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist. Resultate nach MARCHLEWSKI's Verss. mit SO_2- und Luftgemischen und nach NÖTZLI's Verss. mit Bleikammergasen (bei Berücksichtigung von Temperatur u. Luftdruck) befriedigend. Vf. erwähnt, daſs er vergeblich bemüht war, ein praktisches Verfahren zur Bestimmung der Röstgase und Säuren durch Ermittelung ihrer D. auszuarbeiten. Einem Unterschiede von 2 Vol.-% SO_2 würde eine Verschiedenheit von 0,023 im D., wie Vf. näher erläutert, entsprechen, d. h. Unterschiede von 1 % SO_2 zeigen sich in der 2., solche von 0,1 % in der 3. Dezimale der Gasdichte. Vf. verspricht sich nach dieser Richtung hin von der FRIEDRICH C. G. MÜLLER'schen manometrischen Methode (**90.** I. 749; II. 730) Erfolg.

3. *Analyse der Kammeraustrittsgase.* Vf. weist zunächst darauf hin, daſs die Bestimmung der *Gesamtacidität* am besten und einfachsten nach dem obigen Verfahren mit Natronlauge und Phenolphtaleïn geschieht. Bei Prüfung der verschiedenen Formen von Absorptionsgefäſsen von NO ergab sich, daſs die Perlenröhren u. Kugelröhren mit zehn Kugeln das Gas vollständig absorbierten; die Zehnkugelröhre zieht Vf. auf Grund der von ihm mit MARCHLEWSKI angestellten Verss. allen anderen

Formen vor. Ein Ersatz des vom Vf. früher vorgeschlagenen Absorptionsmittels, stark sauren Chamäleons, durch H_2O_2 oder HNO_3 erwies sich als unvorteilhaft, so daſs die Chamäleonmethode als die zur Zeit beste der bekannten Verfahren fernerhin zu Recht bestehen muſs. Für die Titerstellung des Chamäleons, für die Analyse von Braunstein und Chlorkalk auf gasanalytischem Wege, sowie für alle nitrometrischen Bestimmungen befürwortet Vf. dringend die Anwendung seines Gasvolumeters (90. I. 745).

4. *Schwefelsäuretabellen.* Vf. kann die auf Grund der Arbeiten von PICKERING durch RICHMOND ausgearbeitete Tabelle nicht als richtig anerkennen und verweist deshalb auf die von ihm und ISLER (90. I. 705) gegebene Tabelle.

5. *Sodafabrikation.* a) *Bestimmung des freien Kalkes in der Sodaschmelze.* Vf. hält die Methode von CL. WINKLER (Bestimmung des CaO durch Oxalsäure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator) für die beste. Für deren Anwendung bei Rohsoda giebt Vf. folgende Vorschrift. 50 g einer Durchnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich, im Mörser zerrieben, mit CO_2-freiem, lauwarmem W. in einen Literkolben gespült, öfter umgeschüttelt und nach zwei Stunden bis zur Marke aufgefüllt. Man entnimmt nach jedesmaligem Durchschütteln 5 ccm mit einer Pipette mit langer dünner Ablaufröhre, spritzt den aufsen anhängenden Schlamm ab, bringt in ein Becherglas, verd. mit W., giebt $BaCl_2$-Lsg. im Überschufs hinzu und titriert mit $^1/_5$Normaloxalsäure und Phenolphtaleïn, bis die Rötung eben verschwunden ist. b) *Bestimmung des Gesamtnatrons und Gesamtkalkes in der Sodaschmelze.* 5 ccm der Lsg. a versetzt man in einem ERLENMEYER-Kölbchen mit einigen Kubikzentimetern konz. HCl u. erhitzt zum Kochen, bis alle Gase entfernt sind, giebt Methylorange zu und neutralisiert genau mit Na_2CO_3-Lsg. Nun setzt man 30—40 ccm $^1/_5$Normal-Na_2CO_3-Lsg. hinzu, erhitzt wieder zum Kochen u. titriert mit $^1/_5$Normal-HCl zurück. Auf diese Weise findet man den Gesamtkalk. — Die Sodalsg. läſst man nun verstopft bis zur Klärung stehen und entnimmt dann die Proben für Bestimmung des Na_2CO_3, NaOH, Na_2SO_4 und Na_2S. b) *Bestimmung des nutzbaren Natrons im Sodarückstand.* Vf. acceptiert das Verfahren der Lancashirer Fabriken anstatt des von ihm früher angegebenen $(NH_4)_2CO_3$-Verfahrens: Behandlung des wss. Auszugs mit CO_2, Kochen zur Zers. von $CaH_2(CO_3)_2$, Filtrieren und Titrieren des Filtrates. Schneller und ebenso brauchbar ist das Verfahren, bei welchem man $^1/_4$ Stunde mit $ZnCO_3$ kocht etc. d) *Bestimmung des nutzbaren Natrons in der kaustischen Soda des Handels.* Verf. billigt es, daſs man überein gekommen ist, das in Form von Silikat und Aluminat vorkommende Natron als Ätznatron in Rechnung zu stellen, weil die Mengen sehr geringe sind und praktisch in demselben Sinne wirken. Nur bei der Titration des 2%igen Al_2O_3 enthaltenden Bodensatzes (caustic bottoms) ist die Anwendung von Methylorange — da Al_2O_3 mit titriert wird — unstatthaft; die Handelsmarken enthalten indessen meist nur 0,1% Al_2O_3.

6. *Schwefelregeneration. Bestimmung von H_2S neben SO_2.* Dieselbe ist notwendig geworden, seitdem nach dem CHANCE-CLAUS'schen Verfahren ein Gasgemisch von H_2S und SO_2, in sehr viel N verteilt, am Ende der Schwefelkammer austritt. Vf. prüfte das CROWTHER'sche Verfahren ($H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$; $H_2O_2 + H_2S = 2H_2O + S$; $H_2S + 2J = 2HJ + S$; $SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$) und fand, daſs man genaue Resultate erhält, wenn man hinter der J-Lsg. enthaltenden Absorptionsflasche zur Aufnahme mitgerissenen J eine Flasche mit NaOH-Lsg. anbringt. Vf. schlägt indes vor, die Analyse mit H_2O_2 ganz wegzulassen, die Gase einfach durch einen Kugelapparat mit J-Lsg. und darauf zur Absorption etwa entwichenen J durch ein wenig NaOH-Lsg. zu leiten, nach Beendigung der Operation den Inhalt beider Flaschen (welcher noch sauer reagieren oder sonst mit einer bekannten Menge Normalsäure angesäuert werden muſs) mit $Na_2S_2O_3$ bis farblos zu titrieren, dann Methylorange zuzusetzen und mit Normalnatron bis zur Neutralität

zu titrieren. Bei Einw. von H_2S entsteht nur die ihm äquivalente Menge JH, bei Einw. von SO_2 wird zugleich auch deren Aquivalent an H_2SO_4 frei: $H_2S + 2J = 2HJ + S$; $SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$. Ist die verbrauchte Menge $^1/_{10}$Normal-J-Lsg. abzüglich des verbrauchten Na_2SO_3, m, die ursprünglich vorgeschlagene Menge $^1/_{10}$Normalnatronlauge, welche $<$m sein muſs, n, die weitere, zur Neutralisation der gemischten Absorptions-Fll. verbrauchte Menge $^1/_{10}$Normal-NaOH-Lsg. o, so ist: 0,0016 m = Schwefelgehalt von $H_2S + SO_2$; 0,0016 (n + o — m) = Schwefelgehalt von SO_2 allein. — Das Verfahren ist expeditiver als die Bromabsorptionsmethoden von Zulkowsky und Jannasch. (ZAng. 1890. 562—74. [12/9.*] Bremen.) Hefelmann.

F. A. Gooch u. **F. T. Brooks**, *Eine schnelle Methode zum Nachweise von Jod, Brom und Chlor neben einander.*. Zur qualitativen Entdeckung der drei Halogene in Gemischen wenden Vff. eine Kombination der von Gooch (**90.** II. 24 u. unten) angegebenen quantitativen Methoden an. Man säuert die Lsg. der zu prüfenden Substanz mit verd. H_2SO_4 an u. versetzt mit 1—2 Tropfen Kaliumnitrit. Bei Ggw. von viel Jod erkennt man dasselbe an der Farbe der Lösung oder der Dämpfe, sonst beim Schütteln mit CS_2 oder an der Färbung, die die Dämpfe rotem Lackmuspapiere erteilen. Färbt sich das Lackmuspapier beim Kochen nicht mehr, so wird ein Teil der Lsg., die nunmehr, wenn genügend viel Nitrit u. Säure angewandt war, von Jod frei ist, auf Brom geprüft, indem man vorsichtig eine verd. Lsg. von Natriumhypochlorit zufügt u. mit farblosem CS_2 schüttelt. Einen anderen Teil der von Jod freien Lsg. neutralisiert man mit Natriumcarbonat, dampft im Reagensrohre zur Trockene, versetzt mit H_2SO_4 u. Kaliumdichromat, setzt auf das Röhrchen ein innen mit W. befeuchtetes Kugelrohr als Kondenser auf u. kocht. Das entwickelte Chromoxychlorid verdichtet sich in dem Kondenser, u. wird nach nachgewiesen, indem man dessen Inhalt mit W. in ein Reagensrohr spült u. mit Bleiacetat versetzt. Wird das gelbe Bleichromat gefällt, so war Chlor zugegen; fällt ein weiſser Nd., so war H_2SO_4 in das Röhrchen destilliert u. man l. das Bleisulfat in der Wärme mit einer gesättigten Lsg. von Ammoniumacetat. Bei Kühlung der Lsg. fällt das Chromat aus oder färbt bei geringeren Mengen die Fl. gelb. Vor der Zufügung von Bleiacetat muſs man in der das Chromoxychlorid enthaltenden Lsg. vorhandenes Brom durch Erwärmen mit NH_3 reduzieren u. dann wieder ansäuern. Die Methode ist schnell ausführbar u. genügend genau. (Sil. **40**. 283—90. Yale-College.) Bodländer.

F. A. Gooch u. **J. R. Ensign**, *Die direkte Bestimmung des Broms in Gemischen von Alkalibromiden und Jodiden.* Von den beiden Methoden, die zur Trennung des Jods vom Chlor dienen (Gooch u. Mar **90.** II. 24), Oxydation der HJ durch salpetrige Säure oder durch ein Gemisch von HNO_3 u. Ferrisulfat erwies sich die letztere zur Trennung von Jod u. Brom untauglich, weil dadurch Brom mit verflüchtigt wird. Durch salpetrige Säure dagegen wird nur HJ oxydiert, HBr bleibt bei genügender Verdünnung der Lsg. u. nicht zu groſser Menge H_2SO_4 unverändert u. verflüchtigt sich nicht beim Verjagen des Jods. Die Verd. der Fl. muſs gröſser sein, als wenn nur Jod u. Chlor zugegen sind, u. der Überschuſs an H_2SO_4 muſs geringer sein, als im letzteren Falle. Man verd. zur Ausführung der Trennung die neutrale Lsg., die nicht mehr als je 0,5 g des Bromids oder Jodids enthalten darf, auf 700 ccm, fügt 2—3 ccm verd. H_2SO_4 zu (1 : 1) u. eine genügende Menge Kaliumnitrit. Statt des letzteren kann man auch in die Fl. einen Strom des Gases einleiten, das aus H_2SO_4 u. KNO_2 entwickelt wird. Man kocht in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben, der mit einem als Kondenser dienenden Kugelrohre versehen sein muſs, bis die entweichenden Dämpfe mit rotem Lackmuspapiere nicht mehr die charakteristische Jodreaktion geben. In dem Rückstande bestimmt man das Brom durch Silbernitrat. Man darf nicht länger als $^1/_2$ Stde. kochen, u. die Fl. soll nie weniger als 500 ccm betragen. Sind aufser dem Jodid u. Bromid noch 0,5 g eines Chlorides

zugegen, so beeinträchtigt das nicht die völlige Abscheidung des Jods ohne Verlust an Brom oder Chlor. (Sil. **40**. 145—52.) BODLÄNDER.

Theodor F. Schmitt, *Bestimmung des Salpeterstickstoffes in Düngemitteln durch Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak.* Auf folgende Weise soll die Reduktion von N_2O_5 sehr leicht u. vollständig, ohne Auftreten von freiem N u. Stickstoffoxyden gelingen: Man bringt in einen 750 ccm ERLENMEYER-Kolben 40 ccm Eisessig u. 15 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Zn-Staub u. Fe-Pulver, läfst unter Umschütteln 50 ccm Nitratlsg., entsprechend 0,5 g Substanz, zufliefsen u. schüttelt dann kräftig durch. Die sofort beginnende starke H-Entw. hält ca. 15 Minuten an; nach dieser Zeit wird nochmals mit 15 g des Metallgemisches versetzt und umgeschüttelt. Zuweilen tritt breiiges Erstarren der ganzen M. ein, durch Zusatz von 30 ccm W. wird jedoch die aufgehobene H-Entwickelung wieder befördert. Nach 30—40 Minuten ist die Reduktion vollständig. Es wird dann mit 200 ccm Natronlauge, D. 1,25, übersättigt und wie bei der KJELDAHL'schen Methode überdestilliert. — Beleganalysen genau. — Die Methode empfiehlt Vf., wegen ihrer einfacheren u. schnelleren Ausführung an Stelle der SCHLÖSING-WAGNER'schen anzuwenden; da etwa vorhandene andere Salze die Rk. nicht stören, so ist dieselbe auch in Salpetergemischen anwendbar. — Vf. deutet zum Schlusse noch darauf hin, dafs sein Verfahren wahrscheinlich auch die JODLBAUER'sche Modifikation der KJELDAHL'schen Methode ersetzen kann, indem zuerst reduziert u. dann mit konz. H_2SO_4 gekocht wird. Die Unters. wird fortgesetzt. (ChZ. **14**. 1410—11.) HEFELMANN.

J. Baumann, *Zuckerbestimmung mit der Fehling'schen Lösung.* Aus Mangel an geeigneten Filtrierpapieren, welche den Kupferoxydulniederschlag vollständig zurückhalten, andererseits auch kein Cu aus der Lsg. aufnehmen, wendet Vf. wiederum Asbestfilter an, die bei geeigneter Bereitung allen Ansprüchen genügen. Das ausgeschiedene Oxydul kann, wenn seine Menge 100 mg nicht wesentlich übersteigt, ebenso wie bei Papierfiltern, unbedenklich im Zustande von Oxyd gewogen werden. Die chemisch reine Saccharose besitzt bekanntlich ebenfalls ein gewisses Reduktionsvermögen gegen FEHLING'sche Lsg., welches nach den Angaben von PREUSS ca. 20 mg beträgt. Verss., welche Vf. mit chemisch reinem Rohrzucker u. mit sehr sorgfältig bereiteten Asbestfiltern anstellte, ergaben stets ein höheres Reduktionsvermögen von mindestens rund 30 mg Cu. Dabei ergab sich, dafs der Einfluſs der Zuckermengen nicht wesentlich ist, denn 5 g u. 15 g Zucker, zu 50 ccm gelöst, ergab nicht viel andere Resultate, als 10 g zu 50 ccm. Auffällig sind auch die ziemlich grofsen Differenzen bei den unter möglichst gleichen Bedingungen angestellten Verss.

Der Umstand, dafs nach der in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze veröffentlichten Tabelle zur Ermittelung des Gesamtzuckergehaltes von Sirupen nach der Cu-Methode in letzter Zeit im Vereinslaboratorium mit einigen, allerdings abnormen Prodd. ganz auffällige Zahlen gefunden wurden, sowie dafs diese Tabelle bei 3 Min. Kochdauer um ca. 1—2 mg Cu niedriger steht, als die für 2 Min. Kochdauer aufgestellte Tabelle für reinen Invertzucker von MEISSL, veranlafste Vf., die früher angestellten Fundamentalverss. zu wiederholen. Aus den gefundenen Werten geht hervor, dafs eine Kochdauer von 2 Min. nicht zur Vollendung der Rk. ausreicht, dafs aber bei 3 Min. Kochdauer die Übereinstimmung zwischen den gefundenen u. den nach der Tabelle der Ausführungsbestimmungen berechneten Cu-Mengen eine durchaus befriedigende ist bis zu 250 mg Cu. Dafs MEISSL schon bei 2 Min. Kochdauer zu höheren Werten gelangt ist, kann nur an der Art des Anwärmens u. Abkühlens gelegen haben. Aus allem ergiebt sich wiederum, eine wie subtile Arbeit die Zuckerbestimmung mit FEHLING'scher Lsg. ist, u. dafs man nur bei genauester Innehaltung aller Vorsichtsmafsregeln zu übereinstimmenden Resultaten gelangen kann. Es ist dringend wünschenswert, nachdem auch die SOLDAINI'sche Lsg. sich nicht der FEHLING'schen Lsg. überlegen erwiesen hat, ein Reagens aufzufinden, bei welchem die

Rk. mit solcher Bestimmtheit verläuft, daſs man von der Zeitdauer in gewissem Maſse unabhängig ist. Es hat sich endlich als wünschenswert herausgestellt, daſs die Tabelle der Ausführungsbestimmungen, welche jetzt nach ganzen mg Rohrzucker fortschreitet, auf ganze mg Cu umgerechnet werde, u. Vf. läſst dieselbe daher in dieser modifizierten Form zum Schlusse seiner Abhandlung folgen. (ZRüb. 1890. 778—86. September.) SACHSSE.

J. Lewkowitsch, *Beiträge zur Analyse der Fette.* Zur Unters. von Fetten dient die Bestimmung des Glycerins, der l. u. unl. Fettsäuren, der flüchtigen u. nichtflüchtigen Säuren, der Verseifungszahl, der Säurezahl, der Jodaddition, der Menge u. des Molekulargewichts der Säuren, deren Bleisalze in Ä. l. sind, des Molekulargewichts der unl. gesättigten Fettsäuren u. der Oxydationsprodd. der ungesättigten Fettsäuren bei Behandlung mit Permanganat. Für die Glycerinbestimmung empfiehlt der Vf. seine Acetinmethode (**89**. I. 234 u. 395; **89**. II. 217; **90**. II. 971). Als ein Beispiel der Anwendung der Methoden teilt Vf. die Unters. des *Öls der Sawarrinüsse* mit. Dasselbe enthält 96,9% unl., 0,65 l. Fettsäuren, 2,4% freie Säuren vom Molekulargewicht 272,8, 9,1% Glycerin, u. die KÖTTSTORFFER'sche Zahl ist 199,51, die Jodzahl der Fettsäuren 51,5, das mittlere Molekulargewicht der unl. Säuren ist 272,82. Die unl. Säuren wurden in die Bleisalze verwandelt u. diese wurden mit Ä extrahiert. Es war aber nicht möglich, alle ungesättigten Säuren in die äth. Lsg. überzuführen; denn der Rückstand, der auch bei oft wiederholter Extraktion in Ä. unl. blieb, enthielt noch Säuren, die Jodlsg. entfärbten. Die aus den in Ä. unl. Bleisalzen durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzten Säuren wurden aus A. fraktioniert krystallisiert, u. es zeigte sich, daſs die ungesättigten Säuren in den zuletzt auskrystallisierenden Gemischen angereichert waren. Eine genauere Unters. steht noch aus. Aus den in Ä. l. Bleisalzen wurde durch H_2SO_4 ein Säuregemisch vom mittlerem Molekulargewicht 297,5 u. der Jodzahl 68,85 ausgeschieden. Die Säuren wurden nach der von HAZURA vorgeschlagenen Permanganatmethode oxydiert u. die in W. unl. Oxydationsprodd. durch Ä. viermal extrahiert. Der erste äth. Extrakt enthielt das innere Anhydrid einer hydroxylierten Fettsäure von der wahrscheinlichen Konstitution $R.CH.\underline{O}—\underline{CO}$. Das Prod. wurde in wss. Lsg. durch Kali nicht verseift, in alkoh. hatte es einen Verseifungswert 271,2, u. die aus der Seife freigemachte Säure hatte das Molekulargewicht 305. — Die in Ä. unl. oder wl. Fettsäuren des Oxydationsprod. erlitten beim Kochen mit W. keinen Gewichtsverlust, enthielten also keine Linusin- oder Isolinusinsäure; sie bestanden fast ausschlieſslich aus *Dihydroxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, F. 132°—133°, welches Ergebnis durch die Elementaranalyse bestätigt wurde. Die Säure ist aus Oleïnsäure entstanden. Die in W. l. Oxydationsprodd. bestanden wahrscheinlich aus einem Gemisch von Azelainsäure u. Korksäure.

BENEDICKT (**90**. II. 172) hat des Vf.'s Einwendungen (**90**. I. 1081) gegen den Wert der Acetylzahl zur Bestimmung der hydroxylierten Säuren dadurch bekämpft, daſs er annahm, der Vf. habe mit unreinem Essigsäureanhydrid gearbeitet oder dasselbe nicht genügend durch Auswaschen mit W. entfernt. Beide Annahmen sind falsch, wie durch Wiederholung der Versuche unter den verschiedensten Vorsichtsmaſsregeln gegen Irrtümer bewiesen wurde. Daſs BENEDICKT bei Bestimmung der Acetylzahl hydroxylierter Säuren immer konstante Zahlen erhalten hat, ist dadurch zu erklären, daſs bei den zur Anwendung kommenden immer gleichen Mengen A. u. W. die Hydrolyse der dabei entstehenden Anhydride immer bis zu dem gleichen Stadium fortschritt; nur der Grad der Hydrolyse der Anhydride wird durch die BENEDICKT'sche Säurezahl angegeben. Eine genau nach der BENEDICKT'schen Methode ausgeführte Bestimmung der Acetylzahl u. Säurezahl bei Dihydroxystearinsäure führte zu dem unmöglichen Resultat, daſs die Säure auſser der Carboxylgruppe

drei Hydroxylgruppen enthält. — Die Bestimmung der Acetylzahl kann nur die Bedeutung haben, die Anwesenheit von Hydroxylgruppen überhaupt anzuzeigen, im Falle die Differenz zwischen der Säurezahl der ursprünglichen Fettsäuren u. der Verseifungszahl der acetylierten Fettsäuren grofs genug ist, um nicht auf Fehlerquellen zurückgeführt werden zu können. Sind Hydroxylgruppen zugegen, so wird deren Zahl ermittelt, indem man nach der Bestimmung der Verseifungszahl die Essigsäure abdestilliert und im Destillat bestimmt. Für das bei Acetylierung von Dihydroxystearinsäure erhaltene Anhydrid wurde sehr angenähert eine der Formel $(C_{17}H_{34}[OC_2H_3O]_2CO)_2O$ entsprechende Menge Essigsäure gefunden. (Britisch Association, Section B, Leeds; JSI. **9**. 842—48.) BODLÄNDER.

S. Henry Smith, *Notiz über die Bestimmung des Harnstoffs nach der Hypobromitmethode.* Der Harnstoff wird in dem von Eiweifs befreiten Harn bestimmt, indem man 5 ccm Harn im Nitrometer durch 7—8 ccm Hypobromitlsg. zersetzt u. die Anzahl Kubikzentimeter entwickelten Stickstoffs abliest. Die Hypobromitlsg. wendet man immer frisch an u. bereitet sie durch Lösen von 200 g Ätznatron in 500 ccm W. u. Zufügen von 1 ccm Brom zu je 10 ccm der Lsg. Da 5 ccm einer 2%igen Lsg. Harnstoff bei „gewöhnlicher" Temperatur u. Druck 37,1 ccm Stickstoff entwickeln, so erhält man den Prozentgehalt Harnstoff im Harn durch Division der aus 5 ccm entwickelten Menge Stickstoff durch 18,55. (PTr. [3] **1059**. 294—95.) BODLÄNDER.

Anleitung *zur Bestimmung der Raffinose und des Invertzuckers. 1. Polarisation. a. Erwärmung der Proben.* Wissenschaftliche Bedenken sind hiergegen nicht zu erheben, das Erwärmen ist bei Einzeluntersuchungen vielmehr vorzuziehen. *b. Anwendung von Bleiessig bei Erstprodukten* ist, besonders bei Benutzung der VENTZKE-SOLEIL-SCHEIBLER'schen Apparate, nicht wohl zu entbehren. Der Bleiessig ist aber nach der Vorschrift der deutschen Pharmakopöe, II. Ausg. S. 170, zu bereiten. D. 1,235—1,240, aufser Bleiessig soll überdies in allen Fällen zur Klärung noch kolloidale Thonerde, nach SCHEIBLER's Vorschrift bereitet, zugesetzt werden. *c. Klärung dunkler Nachprodukte.* Die Anwendung anderer Klärmittel als Bleiessig und kolloidaler Thonerde ist möglichst zu vermeiden. Von Kohlensorten darf nur extrahierte Kohle angewandt werden, welche nach VIVIENS' Vorschrift aus guter Knochenkohle durch Auswaschen mit Salzsäure und W. und nachfolgendem Glühen bereitet ist. *d. Polarisation der Melasse.* Das halbe Normalgewicht Melasse wird mit thunlichst viel Bleiessig geklärt und zu 100 aufgefüllt. Das Ergebnis der Analyse wird, ohne Korrektur für das Volum des Nd., berechnet durch Multiplikation der im 200-Rohr beobachteten Ablenkung mit 2, bezw. der im 100-Rohre beobachteten Ablenkung mit 4.

2. Bestimmung des Invertzuckers. a. Qualitativ. Hierbei ist genau so zu verfahren, wie bei qualitativen Bestimmungen. Ergiebt sich dabei keine oder eine nicht wägbare Ausscheidung von Oxydul, so ist die Unters. nicht weiter zu verfolgen, andernfalls wird sie quantitativ zu Ende geführt. *b.* Wird für Rohzucker oder Melasse die Bestimmung der reduzierenden Substanz gefordert, so kann, falls die Beschaffenheit des Musters dazu nötigt, dieselbe in einer vorher mit Bleiessig geklärten Lsg. vorgenommen werden. Die Bestimmung soll auch ferner erfolgen nach dem Verfahren, welches die i. J. 1885 eingesetzte Invertzucker-Kommission angenommen hat. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch ganz besonders auf die Reinheit der zur Herstellung der FEHLING'schen Lsg. benutzten Reagenzien zu sehen. Gute FEHLING'sche Lsg. soll gegen chemisch reinen Zucker bei Innehaltung der Arbeitsvorschrift ein Oxydationsvermögen von mindestens 16 und höchstens 22 mg Cu zeigen. Die Verwendung der SOLDAINI'schen Lsg. ist für Handelszwecke zu vermeiden. Wird bei der quantitativen Analyse weniger als 50 mg Cu gewogen, so gilt Invertzucker als quantitativ nicht bestimmbar. Melasse mit nicht mehr als 1 % Invertzucker ist wie

fester Zucker zu untersuchen und das Ergebnis nach der HERZFELD'schen Tabelle zu berechnen. Melasse mit mehr als 1 % Invertzucker wird zwar in gleicher Weise untersucht, jedoch unter Anwendung von weniger Substanz, entsprechend dem steigenden Gehalte an Invertzucker, nach der in den Ausführungsvorschriften zum Zuckersteuergesetze Anlage B unter I gegebenen Anleitung. Bei Berechnung des Ergebnisses sind die Tabellen von MEISSL, bezw. von HILLER zu benutzen.

3. *Zuckerbestimmung in der Melasse nach Clerget.* Eine Klärung durch Bleiessig findet nicht statt. Das halbe Normalgewicht an Melasse wird direkt in 100 ccm-Kolben nach der Vorschrift in Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze invertiert; nach Auffüllen bis zur Marke wird, falls nötig, mit extrahierter Kohle geklärt. Das Ergebnis wird nach der Formel $\frac{100\,S}{132{,}66}$ für 20° berechnet, bei abweichender Temperatur erfolgt die Korrektur entweder nach der TUCHSCHMIDT'schen Formel $\frac{100\,S}{132{,}66-\frac{1}{2}\,t}$ oder nach der Formel $J\,20 = J\,t + 0{,}0038\,S\,(20 - t)$, worin t die beobachtete Temperatur, S die CLERGET'sche Summe der direkten und Inversionspolarisation und J t die abgelesene Ablenkung nach der Inversion (bei halbem Normalgewichte das Doppelte dieser Ablesung) bedeutet.

4. *Bestimmung der Raffinose.* Dieselbe erfolgt nur bei Prodd. der Melasseentzuckerung. Zu verfahren ist nach der obigen Inversionsvorschrift, resp. nach Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze. Das Ergebnis ist jedoch nicht nach der dort angegebenen Formel, sondern nach der Formel $Z = \frac{0{,}5124\,P - J}{0{,}8390}$ und $R = \frac{P - Z}{1{,}852}$ zu berechnen. Bei Prodd. mit mehr als 2% Invertzucker ist von Bestimmung der Raffinose mittels der Inversionsmethode Abstand zu nehmen. (BöZ. **14**. 521—23.) SACHSSE.

Eugen Dieterich, *Weitere Beiträge zur Morphinbestimmung und eine wesentliche Abkürzung der Helfenberger Morphinbestimmungsmethode.* LOOFF hatte in seinem neuen Verfahren (**90**. I. 1082) K_2CO_3 zum Ausfällen des Narkotins und des Morphins gewählt, weil dem NH_3 der Vorwurf gemacht wird, im Überschusse, was bei geringwertigen Opiumsorten immer eintritt, auf Morphin lösend einzuwirken; ferner hatte er CaO durch Oxalsäure vorher entfernt und sodann durch grofsen Überschufs des Fällungsmittels das Narkotin vollständig abgeschieden. Vf. hat die LOOFF'sche Methode eingehend kritisch geprüft und gelangt zu dem Schlusse, dafs durch Ersetzung des NH_3 durch K_2CO_3 eine höhere Morphinausbeute nicht erzielt wird. Der Zusatz von Oxalsäure ist überflüssig, weil auch ohne denselben ein Cafreies Morphin ausgeschieden wird. Der Opiumauszug nach LOOFF ist zu verd. und teilweise die Ursache der zu niederen Werte. Das Zusetzen von K_2CO_3 kann zu vorzeitigem Ausscheiden von Morphin führen u. ist zu verwerfen, um so mehr, als schliefslich nur die Lsg. von 1 g Opium zur Bestimmung gelangt. Die Ä.-Schicht ist nicht zu verdunsten, sondern besser mit weiterem Ä. zu verd., abzuheben und nachzuwaschen. Durch das Schütteln wird die Morphinausscheidung befördert u. das Verfahren abgekürzt und deshalb als Fortschritt zu begrüfsen. Die Bestimmungen nach LOOFF differierten bei den Verss. des Vfs. unter sich um 0,8—1,7%, während LOOFF eine Differenz von nur 0,3% angiebt. Bei Verss. über die Löslichkeit des Morphins in ätzenden, kohlensauren u. doppeltkohlensauren Alkalien stellte es sich heraus, dafs das Lösungsvermögen der Alkalien gegen Morphin unabhängig von ihrer Eigenschaft ist, Morphin aus Opiumauszügen abzuscheiden. Als Frucht der Prüfung der LOOFF'schen Methode ergab sich folgende *„abgekürzte Helfenberger Morphinbestimmung"*, welche sich in 3 Stdn. ausführen läfst u. befriedigend übereinstimmende Resultate (0,27—0,77%) liefert. — 6 g feines Opiumpulver reibt man mit 6 g W. an,

verd., spült die Mischung mit W. in ein tariertes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Zusatz von W. auf 54 g Gesamtgewicht. Man läßt unter öfterem Umschütteln nur $^1/_4$ Stde. lang stehen und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit u. 83 g W., mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g des obigen verd. NH_3 hinzu, verkorkt das Kölbchen u. schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig. Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, gießt die Essigätherschicht vorsichtig u. so weit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu u. wiederholt das Abgießen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen bleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser u. spült Kölbchen u. Filter zweimal mit essigäthergesättigtem W. nach. Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, u. das Filter vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°, bringt den Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen u. setzt das Trocknen bis zum konstanten Gew. fort. (PCH. **31**. 591—98.) HEFELMANN.

E. Ludwig u. **J. Mauthner**, *Über das Vorkommen von Arsen in Friedhofserden.* Wiederholt hat man Arsen in Friedhofserden nachgewiesen, so z. B. findet sich in den Werken von CASPER-LIMAN (Gerichtl. Medic. 2. Bd. 449) u. von E. v. HOFMANN (Ger. Med. 1887. 643) eine diesbezügliche Angabe, ebenso haben BROUARDEL u. POUCHET (AHy. [3.] **14**. 1395) u. SCHLAGDENHAUFFEN u. GARNIER (**87**. 233) Arsen im Boden aufgefunden. Beiträge dieser Art müssen im forensischen Interesse erwünscht sein; Vff. bringen einen solchen Fall, bei welchem in den geringen Leichenresten, die acht Jahre nach der Beerdigung eines durch Arsenik vergifteten Mannes exhumiert worden waren, noch eine sehr beträchtliche Menge Arsen vorhanden war, und auch die den Sarg umgebende Friedhofserde sich arsenhaltig erwies. Letztere, bestehend aus drei Proben (von der Grabsohle, aus unmittelbarer Nähe des Grabes u. 40 m vom Grabe entfernt) gab, ebenso wie die Leichenreste, weder an k., noch an sd. W. Arsen ab; 0,2%iges NH_3, von welchem 1 l auf jede Erdprobe durch 24 Stdn. einwirkte, löste daraus kein Arsen, dagegen wurde durch verd. H_2SO_4 Arsen gel. In dieser Richtung unterscheidet sich die von den Vff. untersuchte Friedhofserde von derjenigen aus den Vogesen, von SCHLAGDENHAUFFEN u. GARNIER untersuchten, welche an sd. W. As abgab u. ein Eisenarseniat enthielt. So oft es bis jetzt gelang, in Friedhofserden Arsengehalt zu beobachten, handelte es sich stets um Spuren desselben. Dieser mag wohl in den meisten Fällen ein „natürlicher" sein u. von arsenhaltigen Mineralien herrühren, die Gemengteile der Erde bilden. Die Möglichkeit, daſs ein solcher Arsengehalt teilweise oder ganz auf menschliches Zuthun zurückzuführen ist, kann man aber nicht von der Hand weisen. So werden mit den Leichen allerlei arsenhaltige Gegenstände der Erde übergeben. Auch die Industrie kann zur Verunreinigung des Bodens mit As-Verbb. Veranlassung geben (SONNENSCHEIN, **70**. 627; **71**. 133). Weiter ist zu erwähnen, daſs dem auszusäenden Getreide häufig Arsenik beigemischt wird, um es vor Pilzkrankheiten zu schützen. Nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen ist das As in der Friedhofserde in Form von Verbb. enthalten, welche durch W. bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgel. werden. Es konnte daher in den untersuchten Fällen von dem durchsickernden Regenw. das As nicht entzogen u. daher den Leichen nicht zugeführt werden; ebensowenig kann, wie die Lösungsverss. mit NH_3 ergaben, das NH_3-haltige W. aus der Erde As aufgenommen haben. Es ist aber klar, daſs, da das As in verschiedenen Verbb. in der Erde vorkommen kann, wie die Mitteilungen von SCHLAGDENHAUFFEN und GARNIER darthun, auch eine Friedhofserde das Arsen in NH_3-löslicher Form

enthalten, daher der Erde entzogen u. dem Sarge zugeführt werden kann. Dieser Punkt verdient besondere Berücksichtigung, wenn in exhumierten Leichenteilen nur Spuren von As gefunden werden. In solchen Fällen wird auch die Frage nach der Provenienz des As nur dann sachgemäfs zu erörtern sein, wenn eine umfassende Unters. der Friedhofserde vorgenommen wird, u. es mufs konstatiert werden, ob das As durch W., ferner durch NH_3-haltiges W. ausgezogen werden kann oder nicht. Für die entgiltige Entscheidung der Frage, ob As aus einer As-haltigen Erde in die darin begrabenen Leichen übergehen könne — was Vff. (ausgeschlossen den von ihnen mitgeteilten Fall) als möglich gelten lassen — liegen noch viel zu wenig Unterss. vor. (Wien. Klin W. 1890. Nr. 36. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

J. **Traube**, *Zur Bestimmung von Fuselöl im Spiritus.* Vf. wendet sich gegen die neuere Mitteilung von STUTZER u. REITMAIR (**90**. II. 723), in welcher Einwände gegen das Kapillarimeter des Vf's. erhoben wurden, u. fordert die Fachgenossen auf, zur Klärung der Streitfrage folgende Verss. anzustellen. Man verschaffe sich ein Vorlaufprod., sowie ferner einige bessere Liköre. Letztere enthalten, selbst wenn sie mit II. a u. III. a Handelssprit dargestellt sind, niemals durch physikalisch-chem. Methoden nachweisbare Mengen Fuselöles. Durch Beziehung eines solchen mit KOH dest. Vorlaufprod., sowie der gleichfalls mit KOH dest. Liköre auf reinen A. wird sich nach Ansicht des Vf's. ein klares Bild ergeben über die Einw. der Vorlaufprodd., u. andererseits der äther. Öle auf die volumetrischen u. kapillarimetrischen Verss. Es wird sich, wie Vf. betont, zeigen, dafs es Prodd. giebt, die nur bei dem RÖSE'schen Verfahren in einem dem Fuselöle entgegengesetzten Sinne wirken, wie Vf. u. andere beobachteten, u. dafs die Vorlaufprodd., wie JORISSEN u. HAIRS bemerkt haben, im Kapillarimeter u. Stalagmometer einen weit geringeren Einfluſs ausüben, als bei dem Chloroformverfahren, u. dafs die vorkommenden Mengen ätherischer Öle in den Apparaten des Vf's. nicht nachweisbar sind. Die Verss. von SELL, bei denen grofse Mengen ätherischer Öle, Aldehyd, Paraldehyd, Äthylacetat etc. zugesetzt wurden, kann Vf. nicht als entscheidend erachten, da dieselben den natürlichen Verhältnissen nicht entsprechen. Für wenig geübte Analytiker hält Verf. mit FRESENIUS die stalagmometrische Methode für die relativ einfachste, bei genaueren Untersuchungen ist die RÖSE'sche, die bei 50% A.-Stärke ausgeführt werden sollte, oder eines der beiden kapillarimetrischen Verfahren zu wählen. Für Bestimmungen des Vorlaufes verweist Vf. nochmals auf das Vaporimeter. Da die bisherigen Laboratoriumsrektifizierapparate nicht im entferntesten eine ähnliche Konzentrierung des Fuselöles erlauben, wie die besseren Kolonnenapparate im grofsen, so hält Vf. die von STUTZER u. REITMAIR vorgeschlagene Konzentrierung durch fraktionierte Dest. für unzulässig. Eine Konzentrierung bei fuselärmeren Spriten gelingt, wenn man nach dem Vf., wie folgt verfährt: 5—600 ccm wss. K_2CO_3-Lsg. (D. 1,23—1,24) erwärmt man auf ca. 60° u. fügt von dem zu untersuchenden Branntweine oder Spiritus, der vorher auf 80—85° Tralles, event. durch Dest., gebracht wurde, so lange hinzu, bis sich eine obere Schicht von ca. $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ des Volums der gesamten Fl. abgesetzt hat. Es werden ca. 100 ccm 80%ig. A. nötig sein. Man trennt die Schichten u. giebt zu der unteren noch zweimal ca. 20 ccm eines 50%ig. reinen Sprits. Die hierdurch zweimal gebildete obere Schicht extrahiert das Fuselöl. Man destilliert die vereinigten oberen Schichten u. bestimmt das Fuselöl wie gewöhnlich. Das Fuselöl wird bis auf einen verschwindenden Verlust auf den 3. bis 4. Tl. des ursprünglichen Volums beschränkt. (ChZ. **14**. 1410.) HEFELMANN.

Schucht, *Über das Thomasschlackenmehl.* L. BLUM (**90**. II. 613) hatte jüngst zur Ermittelung einer Verfälschung des reinen Thomasschlackenmehles mit an $CaCO_3$ reichen Phosphaten die CO_2-Bestimmung empfohlen u. als zulässigen Maximalgehalt an CO_2 bei reinen Schlackenmehlen 2,5% bezeichnet. Vf. hat ein reines Mehl aus Luxemburger Schlacke beobachtet, das nach zweijährigem Liegen unter Dach im

Freien 15% CO_2, frei von H_2S, enthielt; eine lothringische Schlacke hatte nach einem Jahre 10% H_2O u. 5—6% CO_2 aufgenommen, Mehl aus frischen Schlacken endlich, das ein Vierteljahr im geschlossenen Raume in Säcken aufgestapelt war, enthielt 4% CO_2. Das BLUM'sche Verfahren erweist sich demnach nicht als ein sicheres Mittel zur Erkennung der oben erwähnten Verfälschung, welch letztere Vf. überdies deshalb für unwahrscheinlich hält, weil 1 kg-% P_2O_5 in belgischer Phosphatkreide in den Lahnphosphoriten, Koprolithen etc. in gleichem Preise mit dem Thomasschlackenmehle steht. Ein durch Aufnahme von H_2O u. CO_2 unverkäuflich gewordenes Schlackenmehl empfiehlt Vf. durch Glühen, nicht aber durch unzulässigen Zusatz von Phosphat zu verbessern. Als Beimischung zum Schlackenmehl ist nur das Rodondophosphat bekannt geworden, welches nach der Methode von RICHTERS-FÖRSTER nachzuweisen ist. (Man stellt 2 g Schlackenmehl mit 10 ccm NaOH-Lsg. von 7—8° B. nach öfterem Umschütteln einige Stunden hin, filtriert ab, säuert mit HCl an u. macht schwach ammoniakalisch. Bei reinem Mehle entsteht kein Nd. oder nur Spuren eines Nd. von SiO_2, bei Ggw. von nur 5% Rodondophosphat jedoch ein starker, gelatinöser Nd. von $AlPO_4$.) Kalte NaOH-Lsg. löst nur die phosphorsaure Thonerde des Rodondophosphates. Während Verfälschungen mit letzterem Phosphat selten sind, kommen Gemische geringwertiger Schlacke mit hochprozentiger öfter vor. Zur Trennung dreibasischen von vierbasischem phosphors. Kalk bedient sich Vf. der JENSCH'schen Citronensäurelsg. (**89**. II. 157), welche JENSCH als Gradmesser der Verwendbarkeit der Schlacken empfohlen hat. Das Verfahren ist folgendes: 1 g Mehl, feinst gemahlen, wird im Becherglase mit 150 ccm der JENSCH'schen Citronensäurelsg. (50 g kryst. Säure im Liter) versetzt u. 12 Stdn. lang im Wasserbade bei 50—70° unter öfterem Umschütteln erwärmt. Man verd. hierauf mit 100 ccm W., kocht eine Minute lang, filtriert ab, wäscht mit h. W. aus u. bestimmt im Filtrate P_2O_5 auf bekannte Weise. Dreibasisch-phosphorsaurer Kalk wurde nur in Spur, vierbasisch-phosphorsaurer Kalk vollständig gelöst. Resultate genau. Für eine genaue Wertbestimmung der Thomasschlacke hatte übrigens auch L. BLUM (l. c.) auf die Citratmethode hingedeutet. (ZAng. 1890. 594—96. [8.] St. Ingbert, Pfalz.) HEFELM.

W. A. Tichomirow, *Zur Frage über die Expertise von gefälschtem und gebrauchtem Thee.* Vf. teilt einige wissenschaftlich praktische Resultate mit, zu welchen er in seiner Eigenschaft als Gerichtsexperte bei einem sensationellen Prozesse wegen Theeverfälschung gelangt war. Die Firma ALEXANDER u. IWAN POPOW in Moskau war angeklagt, gesetzwidrigen Handel mit „koporischem" Thee oder Iwan-Tschai u. sog. ROGOSCHKI'schem oder gebrauchtem Thee, getrieben zu haben. Der koporische oder Iwan-Thee besteht aus den Blättern von Epilobiumarten. Um den Richtern ein nach jeder Richtung hin klares Bild von den Befunden und Unterschieden zwischen echtem Thee u. Weidenröschen zu liefern, hat Vf. eine Reihe von Mikrophotographien ausgeführt, welche der vorliegenden Arbeit beigegeben sind. In einer langen Auseinandersetzung werden nun an der Hand der Mikrophototypien die morphologischen u. histologischen Unterschiede des chinesischen Theeblattes in seinen verschiedenen Sorten von dem koporischen Thee hervorgehoben. Da dieselben sich nur an den Photographien erklären lassen, so muſs auf deren Wiedergabe aus diesem Grunde hier verzichtet werden. Zur Anfertigung der Präparate u. Aufhellung der Objekte werden die Blätter mit Hilfe eines Skalpels oder einer stumpfen Sonde ausgebreitet. Das Entfärben geschieht nicht, wie mehrfach empfohlen worden ist, durch Kalilauge, sondern durch Einlegen der Blätter in eine frisch bereitete Lsg. von Natriumhypochlorit und darauf, wenn sie farblos sind, in eine konz. Lsg. von Chloralhydrat. In histologischer Beziehung sind die wichtigsten, diagnostischen Unterschiede zwischen dem echten u. dem Koporka-Thee folgende: 1. die Haare, 2. die Luftspalten, 3. die Idioblasten, 4. die Calciumoxalatablagerungen, 5. die Gefäſsbündelendigungen am Blattrande. Die Haare sind ohne Zweifel in praktischer Hinsicht das wichtigste Merkmal zwischen

beiden Theesorten. Die einzelligen Haare an der unteren Blattfläche des echten Thees sind 200—920 μ-mm lang, 12—20 μ-mm dick, glatt u. an der Basis rechtwinkelig gebogen, wodurch sie stets an der Blattoberfläche anliegend erscheinen. Die Basis des Haares ist stark nach innen eingedrückt u. von kleinen, strahlförmig gelagerten Epidermiszellen umgeben. Bei der Einw. von Kalilauge nehmen die Haare des echten Thees eine gelbe Färbung an. Die Haare der Epilobiumblätter sind kürzer, breiter, von dünner Wand u. von aufsen mit dicken Cuticulafalten bedeckt. Die Idioblasten oder Ophiuren sind nur dem echten Thee eigentümlich u. kommen bei der Koporka überhaupt nicht vor; nächst den Haaren sind sie das wichtigste diagnostische Merkmal. Die Calciumoxalatablagerungen erscheinen beim echten Thee in Gestalt von sternförmigen, sphärischen Drusen, beim Koporka-Thee dagegen in Gestalt von Raphiden: parallele Bündel von Krystallnadeln, welche im Innern von besonderen, für Epilobium angustif. charakteristischen Sackzellen eingeschlossen sind. Diese Ablagerungen treten bei der obigen Behandlung der Blätter mit NaClO- und Chloralhydratlösung besonders deutlich hervor.

Während die chem. Analyse einer Mischung von bereits gebrauchtem, durch W. ausgezogenem Thee mit ungebrauchtem, echtem nicht immer genügend sichere Anhaltspunkte für diese Art der Fälschung an die Hand zu geben vermag, ist die mikrochemische Unters., beruhend auf Fixierung der Gerbstoffe an den Ort ihres normalen Vorkommens in dem Blattgewebe, sowohl von lebenden Pflanzen, als auch aus vollkommen guter käuflicher Ware, im stande, solche Anhaltspunkte zu liefern. Der zu untersuchende Thee wird (1—4 Tage lang) in eine kaltgesättigte Lsg. von kryst. Kupferacetat eingelegt, die Schnitte mit einem Tropfen Eisenchlorid in Berührung gebracht u. unter Glycerin beobachtet. Alle histologischen Elemente, welche Gerbstoffe enthalten, nehmen unter solchen Umständen eine starke, schwarzblaue Färbung an. Echter Thee erteilt einer kaltgesättigten Cu-Acetatlsg. bereits am zweiten Tage eine grünblaue, später rein grün werdende Färbung, welche bereits extrahierter Thee nicht hervorruft. Die Idioblasten des letzteren erscheinen mehr oder weniger bläulichschwarz, infolge der Durchtränkung der Zellwand mit in W. gel. Gerbstoffen, im nicht extrahierten Thee aber sind sie farblos, ebenso wie in den Blättern lebender Pflanzen. Hier sind die Gerbstoffe, welche in den Idioblasten nicht vorhanden sind, in den Parenchymzellen, welche die Idioblasten umgeben, geblieben. In Rufsland wird der gebrauchte Thee gewöhnlich nur mit gebranntem Zucker gefärbt, im übrigen Europa noch mit einem Zusatz von Katechu oder Extrakt. Ligni Campechiani. Vf. hat deshalb auch die mikrochemischen Eigenschaften eines vorher mit h. W. extrahierten Thees unter dem Einflusse von zugesetztem Katechu, Kino u. Kampecheholz studiert. Mit Pegu-Katechu behandelte, extrahierte Theeblätter zeigten eine viel schärfere Färbung der Idioblasten, als nicht mit Katechu behandelte; ebendasselbe wurde bei Verss. mit Gambir-Katechu (Catechu pallidum) u. Kino Malabaricum beobachtet. — Bei Extrakt. Ligni Campech. nahmen die Idioblasten eine gelbliche Färbung an, u. wurden auf Zusatz von NH_3 purpurviolett. Bei Behandlung der Präparate mit Kaliumchromat- oder -dichromatlösungen die Idioblasten rein blau, die Haare, die äufseren Stereïden u. das Xylem schwarzbläulich färbten sich. (PRu. **29**. 449—55. 466—71. 481—86. 497—503. 513—17. 529—35. 545—50. 561—67. 577—83. 593—98. 609—13. 625—28. Juli bis Oktober.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

I. D. Pennock und **J. A. Bradburn**, Syrakuse, Ver. St., *Ein neuer u. verbesserter Prozefs zur Darstellung von Chlorkalk u. Ätznatron.* Das Chlor wird durch Zers. von Chlornatrium durch HNO_3 gewonnen u. durch Waschen in einer Suspension von MnO_2 in HNO_3 von nitrosen Dämpfen befreit. Der Natronsalpeter, der sich

bei der Rk. bildet, wird durch Krystallisation gewonnen, die Mutterlauge wird zur Darst. neuer Mengen Chlor benutzt, der Salpeter wird mit 2—3 Teilen Eisenoxyd gemischt, im Luftstrom zur Rotglut erhitzt u. dadurch in Ätznatron übergeführt, welches durch W. aus dem Gemisch ausgezogen wird. Die bei der Erhitzung des Salpeters entweichenden Dämpfe werden über Braunstein, Permanganat oder ähnliches u. darauf über die Waschflüssigkeit des Chlors (s. o) geleitet. Dieselbe wird eingeengt, und es geht HNO_3 über, MnO_2 bleibt zurück. (EP. 8090. 23/5.; JSL. 9. 861—62.) BODLÄNDER.

H. N. Warren, *Die Darstellung von Boraxglas durch die Wirkung von Borsäure auf Chlornatrium.* Trägt man Borsäure in geschmolzenes Chlornatrium ein, so bildet sich unter Entw. von HCl eine Schicht von geschmolzenem Borax über dem Kochsalz. Diese Schicht kann nach dem Erkalten leicht abgehoben u. vom Kochsalz getrennt werden; sie enthält aber neben Borax bis 50% Borsäureanhydrid. Der Gehalt an dem letzteren kann durch Einleiten von Wasserdampf in die geschmolzene Mischung bis auf 20% herabgedrückt werden, aber nicht tiefer, u. zudem entstehen dabei Verluste durch mechanische Verflüchtigung von Borsäure. Aus diesen Gründen konnte das Verfahren bisher praktisch nicht angewendet werden. (ChN. **62**. 181; Liverpool.) BODLÄNDER.

Galbraith, *Erscheinungen bei der Stahlerzeugung.* Man nimmt an, daſs beim Bessemerprozeſs Eisenoxyde im Metalle, möglicherweise ein kleiner Teil auch im Stahle selbst enthalten sind. Vf. hält den Einfluſs derselben auf die Qualität der Prodd. für sehr bedeutend. Es ist schwierig, das Metall ruhig in den Formen zu halten, wenn man versucht, weichen Martin- oder Bessemerstahl, insbesondere bei basischer Ofenausfütterung, zu gieſsen. Das weiche Prod. erscheint kalt, steigt in den Coquillen und läuft über, wodurch bedeutende Stahlmengen vergossen werden. Vf. hat durch Verss. festgestellt, daſs 1. die Schwierigkeit des Gieſsens nicht im Mangel an Hitze zu suchen ist; 2. die Schlacke viel Eisenoxyd enthält, schwärzer und metallischer, als gewöhnlich ist; 3. die Gasentwickelung bedeutend ist, u. 4. sich ein gröſserer Verbrauch von Spiegeleisen oder Ferromangan, als gewöhnlich, nötig macht, bevor C dem Bade zugeführt, d. h. vom Stahle aufgenommen wird. Besonders schwierig gestaltet sich die Darst. von weichem, basischem Stahle im Siemens-Martinofen. Bei oxydierender Schlacke bildet sich eine unschm. Haut von Fe_2O_3, welche die Wärme vom Metall abhält; Fe geht in die Schlacke über. Der Verlust an Spiegeleisen ist sehr groſs beim basischen Prozeſs, ebenso jener des Metallbades und der Verlust an C. Da letzterer auſser der Zerlegung der Eisenoxyde in niedere Oxyde eine CO-Entwickelung bedingt, so tritt beim basischen Prozeſs eine stärkere Gasentwickelung auf, auch enthält der basische Stahl viel CO und wenig H. Bei oxydreicheren Schlacken wird Fe schneller als P oxydiert, falls die Schlacke nicht einen Überschuſs an CaO enthält. Zur Verhinderung der Übelstände schlägt Vf. folgendes Verfahren ein: Der Stahl wird wie gewöhnlich abgestochen, womöglich mit vorhergegangenem Zusatz von etwas Ferromangan, und zwar in einer Pfanne mit groſsem Schnabel. Aus dieser Pfanne wird der weiche Stahl mit etwa 0,07 % CO in eine andere Pfanne laufen gelassen, bis die basische Schlacke aufzutreten beginnt. Während des Gusses des Stahles in die zweite Pfanne werden genügende Legierungen zugesetzt, um den erforderlichen C einzuführen und gleichzeitig etwas Si-reiche Schlacke in der Zus. der sauren Martinsschlacke. Aus dieser zweiten Pfanne läuft der Stahl in gewöhnlicher Weise in die Formen. Durch Beseitigung der Tendenz, Oxyde unter der basischen Schlackendecke zu bilden, verfolgt Vf. den Weg einer gewöhnlichen Siemens-Martincharge, und es kann harter u. weicher Stahl mit Sicherheit erzeugt werden. (Ir. Chesterfield; Ö. **38**. 375—77.) HEFELMANN.

J. Casthélaz, *Ersatz des Gipsens von Weinen durch Verwendung von Zuckerkalk.* Da nach dem französischen Gesetz Weine, welche pro Liter mehr als 2 g

K_2SO_4 oder Na_2SO_4 enthalten, nicht verkauft werden dürfen, so empfiehlt Vf. an Stelle des Gipsens die Behandlung mit Zuckerkalk, welch' letzterer reiner zu haben, löslich ist und im Wein als solcher nicht verbleibt oder die Bildung eines schädlichen Salzes, wie beim Gipsen des K_2SO_4, verursacht. Zuckerkalk verwandelt sich, in Traubensaft gel., in Zucker, der sich in A. umwandelt und in Kalksalze: Carbonat, Dicarbonat u. Tartrate, welche durch die bei der Gärung entw. CO_2 mehr oder weniger l. gemacht werden. Diese Kalksalze fällen die Proteïnkörper des Weines, tragen also zu dessen Haltbarkeit bei, schönen dessen Farbe etc. Nach der Entw. der CO_2 fällt Calciumtartrat als unl. Nd. zu Boden, wodurch der Kalk des Zuckerkalks von selbst ausgeschieden wird. Am Ende der Operation behalten die so behandelten Weine vom Zuckerkalk nur ein dem Zucker entsprechendes Quantum A. Pro Hektoliter Traubensaft oder Most sind 100—300 g Zuckerkalk, durchschnittlich 150 g Zuckerkalk erforderlich. Praktische Verss. in Nimes ergaben einen K_2SO_4-freien, schön gefärbten u. die Farbe ebenso gut, wie nach Gipsung, haltenden Wein. — Man schüttet pro Hektoliter Traubensaft 150—300 g gepulverten Zuckerkalk schnell in die Kufe u. mischt gut durch; will man aufserdem noch Zucker zusetzen, so mischt man diesen zuerst mit dem Zuckerkalk u. giebt beide gleichzeitig hinzu. Bei Most genügen 100—150 g Zuckerkalk, welche man allmählich unter Umrühren zufügt. Zusatz von Weinsäure zu Traubensaft oder Most übt keinen schädlichen Einfluſs auf die Endwirkung des Zuckerkalks aus. Man kann auch obige Mengen Zuckerkalk mit 1 oder 2 l W. verrührt u. soviel als möglich gel. auf einmal zu dem Traubensaft oder Most setzen. (RFa. **4**. 30—31.) HEFELMANN.

Arminius Bau, *Über die scheinbare Zunahme des Dextringehalts in Bierwürzen während der Gärung, sowie über die Bestimmung der Dextrose und des Dextrins in ihnen.* In seiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand (**90**. II. 361) hatte der Vf. behauptet, daſs die scheinbare Zunahme des Dextrins während der Vergärung nicht durch einen Dextrosegehalt erklärt werden könne, weil dann angenommen werden müsse, daſs fast die Hälfte des Zuckers aus Dextrose bestehe. Die Berechnungen, auf die sich diese Behauptung stützte, waren fehlerhaft, u. es muſs wirklich die scheinbare Zunahme an Dextrin auf Dextrose zurückgeführt werden oder auf solche Zuckerarten, die ein höheres Reduktionsvermögen gegen FEHLING'sche Lsg. besitzen, als Maltose, bei der Inversion mit Salzsäure nicht verändert werden u. von allen Hefearten auch von Saccharomyzes apiculatus, der Maltose nicht angreift, vergoren werden. Zur Bestimmung der unter dem Namen Rohdextrose zusammengefaſsten, sich so verhaltenden Zuckerarten benutzte der Vf. Impfung und Vergärung der sterilisierten Würzen durch Reinkulturen von S. apiculatus u. bestimmte die Rohdextrose aus dem Alkoholgehalt, der bei der Vergärung nur aus ihr entstanden sein kann, aus der Rohmaltose vor u. nach der Vergärung und aus der Extraktdifferenz, sowie aus dem Dextrosewert. Der letztere muſs um 11—11,5 % verringert werden u. liefert dann Zahlen, die mit den auf den anderen Wegen berechneten, bei drei verschiedenen Biersorten genügend übereinstimmen. Unter Dextrosewert versteht Vf. die nach dem Invertieren mittels HCl aus der Kupferzahl berechnete Dextrosemenge. Alle Werte wurden zum Vergleich auf die Konz. der sterilen Würze umgerechnet. Es ergab sich bei drei verschiedenen Würzen eine scheinbare Zunahme des Dextringehaltes um bezw. 4,70, 6,16, 7,81 % bei einem Gehalt an Rohdextrose von 1,162, 0,897, 1,325, was einem Prozentgehalt der Rohmaltose an Dextrose von 12,68, 11,83, 13,56 % entspricht. (WBr. **7**. 1069—74; Haag; Physiol. Lab. der südholl. Bierbrauerei.) BODLÄNDER.

Horaz Köchlin-Baumgartner, *Über das Bleichen von Baumwolle, Wolle und Tussahseide mit Wasserstoffsuperoxyd.* Neu ist an den nachfolgenden Rezepten die Verwendung von MgO an Stelle von NH_3. 1. *Baumwollene* Gewebe werden zuerst in ein Bad von H_2SO_4 von 2° Bé. gebracht, dann bis zum folgenden Tage in Haufen

liegen gelassen u. darauf 6 Stunden in einem Bade gekocht von: 1000 l W., 10 kg trocknem 72% ig. NaOH, 30 kg Seife, 50 kg 12 Vol. % ig. H_2O_2 und 8 kg MgO. Dies genügt für 5 Stück von 100 m. Die Bleiche ist verhältnismäfsig teuer. 2. *Wolle* durchtränkt man mit H_2O_2, welches mit dem 4. Tl. seines Vol. an Na-Wasserglas von 20° Bé. gemischt ist u. mit W., entsprechend dem Grade der Bleiche, den man erreichen will. z. B. 1 l 12 Vol. % ig. H_2O_2, $^1/_4$ l Na-Wasserglas von 20° Bé., 3 bis 10 l W. Man bringt das Gewebe ein, läfst die Stücke 24 Stunden zusammengerollt liegen, wäscht, drückt aus und bringt in $NaHSO_3$ (1 : 10) ein. Man läfst das Zeug einen Tag liegen, wäscht u. trocknet. 3. *Tussahseide.* MgO giebt bessere Resultate als Zusatz zu H_2O_2 als NH_3. Man erhält ein gutes Weifs, wenn man die Stücke 5—6 Stdn. mit einer Mischung von Seife, MgO u. H_2O_2 sd. läfst. (Färb.-Mustergt. 1890. Nr. 23; BIGw. [N. F.] **22.** 441.) HEFELMANN.

Patente.

A. Michaelis, Aachen. *Darstellung von Acetyläthylenphenylhydrazin u. Äthylenphenylhydrazinbernsteinsäure.* Die Darst. des Acetyläthylenphenylhydrazins geschieht durch Kochen einer Auflösung von Äthylenphenylhydrazin, welches durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriumphenylhydrazin erhalten wird, in überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die Äthylenphenylhydrazinbernsteinsäure wird durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Äthylenphenylhydrazin u. Bernsteinsäureanhydrid dargestellt. Beide Körper krystallisieren gut, der erstere schmilzt bei 222°, der letztere bei 203°; beide sollen als Antipyretica in der Medizin Verwendung finden. (Pbl. II. 487. DRP. 51 964. 26/7. 89.)

Farbwerke, vorm. **Meister, Lucius & Brüning,** Höchst a. M. *Darstellung von basischen Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolbenzeïns (Rosindamine).* Verwendet man in dem Verfahren des Patentes Nr. 51 348 an Stelle der dort aufgeführten sekundären Amine der Fettreihe aromatische Amine, wie Anilin, o- u. p-Toluidin, Xylidin, α- u. β-Naphtylamin, so werden rot- bis blauviolette Farbstoffe erhalten, welche als symmetrisch dialkylierte m-Amidophenolbenzeïne aufzufassen sind. (Pbl. **11.** 471. DRP. 52 030. 21/8. 89. — Zus.-Pat. zu 51 348. 27/7. 89. C. **90.** II. 191.)

Société Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris. *Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe aus Phtaleïnen.* Wird Dichlorfluoreszeïn mit einer Lsg. von Schwefelnatrium auf 110° erhitzt, so geht das Fluoreszeïn in ein Thioderivat über, welches — mit Ausnahme seiner viel roteren Nüance beim Ausfärben — ungefähr dieselben Eigenschaften zeigt, wie das Dichlorfluoreszeïn selbst. Durch Behandlung mit Brom, bezw. Jod und Alkohol, wird dasselbe in Tetrahalogenderivate übergeführt, welche bläulichrote Farbstoffe darstellen. — Durch Erwärmen mit Alkohol u. Methylchlorid wird ein Äther erhalten, welcher Seide, Wolle u. Baumwolle in viel reineren Tönen als das Tetrabromderivat anfärbt. (Pbl. **11.** 490. DRP. 52 139. 26/4. 89.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung violetter bis blauvioletter, substantiver Axofarbstoffe aus 1-8-Dioxynaphtalin.* Das 1-8-Dioxynaphtalin liefert mit den Disazoverbb. des Benzidins, Tolidins und Diamidostilbens violette bis blauviolette Farbstoffe, welche sich vor den Kombinationen anderer Dioxynaphtaline durch ihre vollkommene Beständigkeit gegen Essigsäure u. ihre große Affinität zur Faser auszeichnen. (Pbl. **11.** 490. DRP. 52 140. 30/4. 89.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung eines gelben Acridinfarbstoffes aus Formaldehyd und Metatoluylendiamin.* In gleicher Weise wie nach dem Verfahren des Patentes Nr. 43 714 Benzaldehyd mit m-Diaminen kondensiert u. in Farbstoffderivaten des Phenylacridins umgewandelt wird, läfst sich auch Formaldehyd mit m-Toluylendiamin mittels Schwefelsäure kondensieren. Durch Erhitzen des Kondensationsproduktes mit konzentrierter Salzsäure aus Autoclaven auf 150° wird ein Molekül NH_3 abgespalten u. die Lsg. eines Leukokörpers erhalten, welche mit Eisenchlorid oxydiert wird, wobei sich der Farbstoff in Krystallen abscheidet. Derselbe färbt die Faser rein u. kräftig gelb. (Pbl. **11.** 627. DRP. 52 324. 27/6. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 28. Okt. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 21. 19. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Eduard Riecke, *Beiträge zu der von Gibbs entworfenen Theorie der Zustandsänderungen eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systems.* Ausgehend von den GIBBS'schen Fundamentalgleichungen, welche den allgemeinsten Ausdruck der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie darstellen, leitet Vf. zunächst auf einem etwas einfacheren Wege, als von GIBBS geschehen, die allgemeinen Sätze über den Gleichgewichtszustand zwischen verschiedenen Phasen, d. h. verschiedenen in sich physikalisch wie chemisch homogenen Systemen ab, und zeigt, wie man sich davon mittels eines Koordinatensystems, dessen Axen Druck u. Temperatur darstellen, ein anschauliches Bild machen kann. Der bekannte Phasensatz von GIBBS, wonach, wenn k die Anzahl der Komponenten, höchstens $k + 2$ aus diesen gebildete Phasen koexistieren können u. auch diese nur bei einem ganz bestimmten Werte des Drucks und der Temperetur, wird dahin erweitert, daſs ein System von i-Phasen, bei dem die Potentiale (partielle Differentialquotienten der Energie noch den Massen der chemischen Komponenten) von $k + 2 - i$ Komponenten festgehalten werden, dieselben Eigenschaften besitzen, wie ein System von $k + 2$ Phasen bei unbeschränkter Veränderlichkeit der Potentiale. Auf das Einzelne der mathematischen Deduktionen kann hier nicht näher eingegangen werden. (ZP. 6. 268—80. 30/9. Göttingen.) NERNST.

E. J. Dragoumis, *Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Bestimmung der Ausdehnung von Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen.* Ein von einem Akkumulator gelieferter galvanischer Strom durchfließt eine im Innern eines Dilatometers befindliche dünne Platinspirale; dann ist für gleiche Intensität und gleiche Zeitdauer des Stromes die Ausdehnung, welche die im Dilatometer befindliche Fl. erfährt, um so beträchtlicher, je gröſser der thermische Ausdehnungskoeffizient, u. je kleiner die Wärmekapazität der Volumeinheit (Produkt aus spezifischer Wärme und spezifischem Gewicht) ist. Da mit kleineren Temperaturerhöhungen (weniger als 0,6°) operiert wurde, so konnte von einer Korrektion wegen der ausgestrahlten Wärme abgesehen werden. Einige vergleichende Messungen mit Bzl., CS_2, A. etc. lieferten befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Ausdehnungen. (ZP. 6. 281—84. 30/9. [Aug.] Physik. Inst. Berlin.) NERNST.

G. Tammann, *Über das Leitvermögen von Niederschlagsmembranen.* Aus der Eigenschaft der Niederschlagsmembranen (Ferrocyanzink u. Ferrocyankupfer), durchlässig zu sein für das W., nicht aber für die Membranogene, wäre man geneigt zu schlieſsen, daſs dieselben dem galvanischen Strome ein groſses Hindernis entgegensetzen, weil das W. ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität ist. Die Versuche des Vf.'s lehren das Gegenteil; dieselben wurden in der Weise ausgeführt, daſs z. B. eine Lsg. von Ferrocyankalium über eine solche aus Kupfersulfat in der Weise geschichtet wurde, daſs von den beiden Platinelektroden des Widerstandsgefäſses die eine ganz in der einen, die andere ganz in der anderen Lsg. sich befand. Um weitläufige Reduktionen zu vermeiden, wurden die beiden Lsgg. auf gleichem Leitungsvermögen entsprechenden Titer gebracht. Es zeigte sich der Widerstand zwischen den beiden Elektroden nur um höchstens ein Promille gröſser, wenn beide Lsgg. sich im Widerstandsgefäſse befanden und demgemäſs zwischen die Elektroden eine Niederschlags-

membran geschaltet war, wie wenn nur eine den Raum zwischen den Elektroden ausfüllte.

Ganz anders verhalten sich die für die Membranogene durchlässigen Membranen. Als z. B. zwei Lgg. gleichen Leitungsvermögens von KOH u. $ZnSO_4$ übereinander geschichtet wurden und sich so eine Membran von Zinkoxydhydrat bildete, sank das Leitungsvermögen sofort um 8% und nahm im Verlaufe weniger Minuten immer mehr ab (vgl. auch **90**. II. 572).

Einschaltung 0,1 mm dicker Pyroxylinhaut in eine 0,1 normale KCl-Lg. erhöhte den Widerstand auf etwa das Dreizehnfache. (ZP. **6**. 237—40. 30/9. [Juni] Dorpat.) NERNST.

Arthur A. Noyes, *Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociierten Körpern.* Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen läßt sich aus den allgemeinen Gesetzen der chemischen Massenwirkung ableiten, wenn man die von ARRHENIUS festgestellte Thatsache eines Zerfalls der gelösten Salze in ihre Ionen berücksichtigt. Der Fall, daß zu einem wenig löslichen Salze ein zweites mit einem gemeinsamen Ion hinzugesetzt wird, ist vom Ref. (**89**. II. 677) behandelt worden und führte zu der Formel:

$$(m_0\alpha_0)^2 = m\alpha(m\alpha + x\alpha_1).$$

Darin bedeutet m_0 die Löslichkeit des (wenig löslichen) Salzes ohne Zusatz, m die Löslichkeit nach dem Zusatz der Menge x eines anderen Körpers mit gemeinschaftlichem Ion, α_0 den Dissociationsgrad des ersten Körpers in gesättigter Lg., α den Dissociationsgrad desselben bei Ggw. des zugezetzten Körpers u. α_1 den Dissociationsgrad des letzteren. Da aus dem Leitungsvermögen der Dissociationsgrad der betreffenden Salze bekannt ist, so läßt sich m im voraus berechnen. Man erkennt leicht, daß der undissociierte Anteil durch den Zusatz unverändert bleibt und daß der dissociierte u. somit die Löslichkeit stets abnehmen muß. Vf. hat obige Formel, welche vom Ref. bereits früher an einigen Fällen verifiziert wurde, an elf Beispielen geprüft u. die Ergebnisse, besonders bei geringen Konzentrationen in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. So ergab sich z. B. bei Zusatz von $AgNO_3$ zu $AgBrO_3$, bei welchem Stoffe m_0 = 0,00810 g Äq. pro Liter betrug, m zu 0,0050 u. 0,00216, als x gleich 0,00850 u. 0,0346 gewählt wurde, bei Zusatz von $KBrO_3$ gleichen Werten von x entsprechend, zu 0,00519 u. 0,00227, also in beiden Fällen nahe gleich groß im Sinne der Theorie, und auch die Absolutwerte kommen den theoretischen, 0,00504 u. 0,00206, genügend nahe, u. ähnlich in allen untersuchten Fällen. Eine Kritik der Resultate anderer Forscher mit leicht löslichen Salzen führte zu dem Resultate, daß auch bei diesen die obigen Sätze wenigstens in großer Annäherung giltig sind.

Umgekehrt kann man nun auch aus den Löslichkeitsversuchen den Dissociationsgrad der betreffenden Körper ermitteln. Hierbei ergab sich, daß ternäre Elektrolyte sich ähnlich wie die binären verhalten, daß also z. B. $BaCl_2$ sich großenteils in Ba und 2Cl dissociiert u. nur in sehr geringem Grade in BaCl u. Cl. Im allgemeinen ergiebt sich die Dissociation aus den Löslichkeitsversuchen etwas kleiner wie aus dem Leitungsvermögen, und besonders bei den starken Säuren sind die Differenzen merklich. Bekanntlich fügt sich bei den stark dissociierten Salzen der aus dem Leitungsvermögen berechnete Dissociationsgrad nicht unter die Gleichung der Dissociationsisotherme, wohl aber, wenigstens annähernd, der aus den Löslichkeitsversuchen erschlossene. Vf. betont, daß hiernach **die Bestimmung der Dissociation aus den Löslichkeitsversuchen sich als die zuverlässigste Methode empfiehlt**, die wir gegenwärtig besitzen.

Es wird schließlich auch der Fall im Lichte der Dissociationstheorie betrachtet, wo der zur gesättigten Lg. eines Stoffes hinzugesetzte Bestandteil mit jenem kein

gemeinschaftliches Ion besitzt. Die vom Vf. aus den gleichen Prinzipien für diesen Fall entwickelte Theorie lehrt, daſs hier stets eine Zunahme der Löslichkeit eintreten muſs, welche aus dem Dissociationsgrade der betreffenden Elektrolyte sich im voraus berechnen läſst. Einige diesbezügliche Versuche erwiesen auch hier eine wenigstens annähernde Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung.

Die experimentelle Bestätigung der den theoretischen Voraussetzungen zu grunde liegenden Prinzipien hat, wie Vf. betont, ein dreifaches Interesse; zunächst als Erklärung der Löslichkeitserscheinungen selbst, sodann als eine weitere Errungenschaft der Theorie der elektrolytischen Dissociation, schlieſslich als ein neues Beispiel der allgemeinen Anwendbarkeit der Prinzipien der chemischen Mechanik. (ZP. **6**. 241 bis 267. 30/9. [August.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Berthelot, *Relative Beständigkeit der Salze.* (An. [6.] **21**. 355—72. — C. **90**. II. 418.) ARENDT.

Berthelot, *Gleichgewichtszustände und gegenseitige Ersetzungen der flüchtigen Alkalien.* (An. [6.] **21**. 372—83. — C. **90**. II. 539.) ARENDT.

Berthelot u. **André**, *Bildungswärme und Reaktionen des Hydroxylamins.* (An. [6.] **21**. 384—97. — C. **90**. I. 955.) ARENDT.

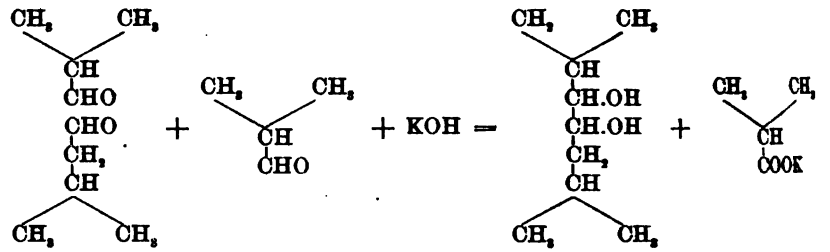
Berthelot, *Reduktion alkalischer Sulfate durch Wasserstoff und Kohlenstoff.* (An. [6.] **21**. 397—409. — C. **90**. II. 38.) ARENDT.

Berthelot u. **Matignon**, *Thermische Untersuchungen über Zuckerarten.* (An. [6.] **21**. 409—16. — C. **90**. II. 295.) ARENDT.

Organische Chemie.

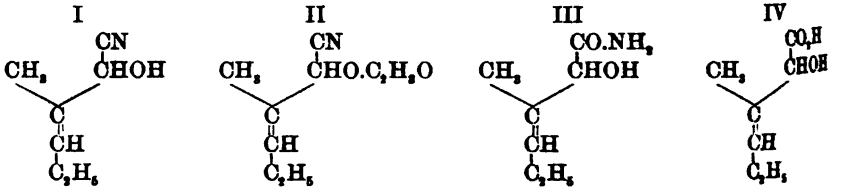
L. Aufserwinkler, *Reaktionen der Ölsäure, welche eine Umwandlung derselben in feste Fettsäuren ermöglichen.* Zu den im Groſsen zu diesem Zwecke wirklich zur Ausführung gebrachten Verfahren gehört insbesondere das Verfahren von RADISON, bei welchem die Kalischmelze benutzt wird, ferner die Methode, welche sich auf die Gewinnung von Jodderivaten der Ölsäure und Überführung dieser in Stearinsäure durch Abspaltung des Jodes und seine Substitution durch Wasserstoff gründet, ein Verfahren, welches jedoch keinen technischen Wert hat. Anschlieſsend daran erörtert Vf. die Reaktionsverhältnisse des Verseifungsprozesses der Fette mit Schwefelsäure, bei dem bekanntlich eine im Vergleiche zu den gewöhnlichen Verseifungsmethoden erhebliche Mehrausbeute an festen Fettsäuren erzielt wird. Schlieſslich bespricht Vf. das Verfahren von M. VON SCHMIDT, nach welchem die Ölsäure mit Chlorzink so lange erhitzt wird, bis eine butterartige M. entsteht, welche dann mit Säuren zers. wird. Die resultierenden festen Fettsäuren liefern ein gutes Kerzenmaterial. (BÖF. **12**. 73. 24/10.) SACHSSE.

Edm. Swoboda u. **W. Fossek**, *Zur Kenntnis einiger vom Isobutyraldehyd derivierender zweiwertiger Alkohole.* Wie bei der Einw. von Kalilauge auf Isobutyraldehyd Diisopropyläthylenglykol (MCh. 1883. 663) entsteht, so erhält man mittels Kalilauge aus einem Gemisch von Isobutyraldehyd und anderen Aldehyden dem Diisopropylglykol analog konstituierte Glykole, in denen eine Isopropylgruppe durch andere Alkoholradikale ersetzt ist. Erhaltene Verbb. 1. *Isobutylisopropyläthylenglykol*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CHOH.CHOH.CH(CH_3)_2$ (F. 79—80°, K. 231—232°, weiſse Nadeln, resp. Säulen, ll. in Ä., A.; l. in h. W.; pfefferminzähnlicher, kühlender Geschmack), erhalten aus Isobutyraldehyd (50 g), Isovaleraldehyd (60 g) und alkohol. Kalilauge (200 g) neben Isobuttersäure nach der Gleichung:



Dieses Glykol giebt a) beim Erhitzen (200°; 18 Stunden; Einschmelzrohr) mit Essigsäureanhydrid (dreifaches Mol.-Gew.) den *Essigester*, $C_{12}H_{22}O_4$ (K. 240—242°, farblose Fl.); b. beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure das *β-Pinakolin*, $C_{12}H_{24}O_2$ (K. 274°, farblose, geruchlose Fl.), c) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte *α-Pinakolin*, $C_9H_{18}O$ (K. 150°, farblose, leicht bewegliche, nach Campher riechende Fl.). 2. *Methylisopropyläthylenglykol*, $CH_3.CH.OH—CH.OH—CH(CH_3)_2$ (K. 206—207°, E. gegen 0°, dicke wasserhelle Fl., ll. in W., A., Ä.), erhalten aus Acet- u. Isobutyraldehyd. Derivate: a) *Essigester*, $C_{10}H_{18}O_4$ (K. 220°, farblose Fl.; b) *β-Pinakolin*, $C_{12}H_{24}O_2$ (K. 210°, farblose, geruchlose Fl.), erhalten durch Erwärmen des Glykols mit verd. Schwefelsäure. 3. *Phenylisopropyläthylenglykol*, $C_6H_5—CH OH—CH.OH—CH(CH_3)_2$ (F. 81—82°, K. 286—287°, aromatisch riechende, weiße Krystalle, ll. in Ä., A. u. Bzl.), aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd. Der *Essigester*. $C_{15}H_{20}O_4$ (F. 55°, K. 295—297°) desselben besteht aus einer kompakten weißen Krystallmasse. — Schließlich stellten Vff. aus dem Diisopropylglykol (erhalten aus Isobutyraldehyd mittels KOH) folgende zwei Pinakoline dar: a) *α-Pinakolin*, $C_7H_{14}O$ (K. 120—122°, campherartig riechende Fl.), durch konz. Schwefelsäure in der Kälte; b) *β-Pinakolin*, $C_{16}H_{32}O_2$ (K. 160—162°), durch Erhitzen des Diisopropylglykols mit verd. Schwefelsäure. (MCh. **11**. 383—98. 25/9. [18/7.] Wien. Chem. Univ.-Lab. des Prof. Ad. Lieben.) Wachter.

Gustav Johanny, *Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen.* (I. Mitteilung.) *Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacroleïn.* Wird Methyläthylacroleïn mit dem gleichen Vol. wasserfreier Blausäure erhitzt (45°; 50 Stunden, Einschmelzrohr) oder 4—5 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so bildet sich *β-Propyliden-α-oxy-n-butyronitril*, I, welches Vf. wegen der fortwährenden Dissociation in HCN u. Aldehyd nur in annähernd reinem Zustande erhielt. Dasselbe addiert zwei Atome Brom (doppelte Bindung) und liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung* II, $C_9H_{13}O_2N$ (K. 110—114° bei 22 mm, wasserhelle Fl., nicht mischbar mit W., ll. in Ä., A., Eg.; stark aromatischer, an Cedernholz erinnernder Geruch). Dieses Acetocyanhydrin giebt beim Kochen mit Kalilauge neben Ammoniak Essigsäure ab, addiert



Oxynitril — Acetyliertes Oxinitril — Säureamid — Säure.

zwei Atome Brom u. liefert beim Behandeln mit rauchender Salzsäure (gewöhnliche Temperatur) das *Amid* der *α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure* III, $C_7H_{13}O_2N$ (F. 100 bis 101°, rhombische Tafeln, ll. in A. und Eg.; l. in Ä.; fast unl. in W.) und ein sirupöses Säuregemisch. Letzteres enthält Essigsäure und *α-Oxy-β-propyliden-n-*

buttersäure IV, welche durch ihr *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$ (weiße, nadelförmige Krystalle), nachgewiesen wurde. Dieselbe Säure $C_7H_{12}O_2$ entsteht auch unter Abspaltung von Ammoniak beim Erhitzen des Amids mit Kalk. (MCh. **11**. 399 bis 412. 25/9. [17/7.] Wien. Chem. Univ.-Lab. des Prof. LIEBEN.) WACHTER.

Paul C. Freer, *Über die Einwirkung von Natrium auf Aceton.* Um die Konstitution des bei der Einw. von Natrium auf Aceton entstehenden Natriumacetonats, C_3H_5ONa (**90**. II. 46) zu studieren, wurde dasselbe mit Chlorkohlensäureester behandelt; es findet dabei heftige Rk. statt, u. es entsteht ein Öl vom K. 126—130°, das aber nicht rein ist, sondern etwas *Mesityloxyd* enthält. Dieses bildet sich als Nebenprod. der Einw. von Natrium auf Aceton, wie durch einen besonderen Vers. nachgewiesen wurde. Um das Mesityloxyd aus dem bei 126—130° sd. Öle zu entfernen, wurde dasselbe mit Phenylhydrazin behandelt, wobei sich unter Erwärmung W. ausschied. Das gereinigte Öl wurde mit W. übergetrieben, getrocknet u. destilliert und hatte nunmehr K. 128—129°, fruchtähnlichen Geruch u. eine für Acetessigester annähernd stimmende Zus. u. DD. Mit Phenylhydrazin reagierte es nicht. Die Rk. des Acetonates mit Chlorkohlensäureester verläuft wahrscheinlich unter Bild. eines *Isomeren des Acetessigesters* nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CONa \\ || \\ CH_2 \end{matrix} + Cl.COO.C_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.COO.C_2H_5 \\ || \\ CH_2 \end{matrix} + NaCl.$$

(Jpr. [2.] **42**. 470—72. Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

H. Malbot, *Darstellung des Monoisobutylamins.* Nach früheren Unterss. des Vfs. (**88**. 919) entsteht bei 36 stündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isobutylchlorid u. wss. Ammoniak Tri- u. Diisobutylamin, mit etwas Monobutylamin, wobei das Ammoniak fast vollständig verbraucht wird, während $^1/_4$ des Isobutylchlorids übrig bleibt. Die Thatsache der vorwiegenden Bildung des Tri- u. Diisobutylamins findet ihre Erklärung im Folgenden: Anfangs entsteht aus dem Isobutylchlorid und Ammoniak Monoisobutylamin, letzteres wirkt nun zusammen mit dem noch vorhandenen Ammoniak auf das Chlorid, und da nun die weitere Substitution leichter in der Monobase als in dem Ammoniak stattfindet, so geht diese in jenem weiter u. führt zur Bildung der Di- u. Triaminbasen. Will man also die Umwandlung bei dem primären Amin festhalten, so muß man so operieren, daß das Chlorid sich vorwiegend mit dem Ammoniak u. nicht mit dem primären Amin umsetzt, was man durch Steigerung der Ammoniakmenge erreichen kann. Um die Menge von Ammoniak zu finden, welche am vorteilhaftesten angewandt wird, wenn es sich um Darst. von Monoisobutylamin handelt, hat Vf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, bei welchen in geschlossenen Röhren Isobutylchlorid in wachsenden Verhältnissen mit sehr konz. wss. Ammoniak erhitzt wurde, worauf dann das Prod. untersucht wurde. Als vorteilhaftestes Verhältnis stellte sich 10—15 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Isobutylchlorid heraus. (Cr. **111**. 528—30. [13/10.*].) SACHSSE.

Richard Anschütz, *Krystallographischer Nachweis der Gleichheit von Reissert's Pyranilpyroïnlakton und Citraconanil.* Da REISSERT immer noch die Gleichheit der beiden Verbb. bestreitet, hat Vf. durch Prof. HINTZE die Gleichheit in krystallographischer Hinsicht feststellen lassen.

Citraconanil monosymmetrisch, 2,7575 : 1 : 1,8152, $\beta = 51°17'$, optische Axenebene = Symmetrieebene, für gelbes Licht $2H_a = 11°6'$, $2E = 14°56'$. (B. **23**. 2979—81. 27/10. [1/10.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Mauthner u. **W. Suida**, *Über die Darstellung von Glykokoll und über einige seiner Derivate.* In nennenswerter Ausbeute erhält man aus Chloressigsäure (100 g in 100 ccm W.) Glykokoll durch Einw. eines großen Überschusses konz. wss. Ammo-

niaks (20—22%ig, 1 l) bei gewöhnlicher Temperatur. Die Säure wird unter Abkühlen in die Ammoniakfl. eingetragen, nach einer Woche die Fl. zur Entfernung des freien Ammoniaks eingedampft, mit Bleioxyd gekocht, das Blei aus dem Filtrat mit frischem Schwefelammonium gefällt, dann eingedampft, der Rückstand mit etwas W. u. käuflichem Kupfercarbonat gekocht, das Kupfer aus dem nadelförmigen, resp. blättrigen Glykokoll-Kupfer mittels farblosen Schwefelammoniums entfernt u. dann eingedampft. Ausbeute an Glykokollkupfer im Durchnitt 28,5%. Ausbeute an Glykokoll aus der Kupferverb. quantitativ. Das bei Anwendung von unzureichenden Mengen von W. beim Umkrystallisieren in blauvioletten, perlmutterglänzenden Blättchen auftretende *Glykokollkupfer*, $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, hat dieselbe Zus. wie das nadelförmige, ist schwerer l. und verliert das Krystallwasser leichter wie dieses. Derivate: 1. *o-Tolylglykokollcalcium*, $(C_9H_{10}NO_2)_2Ca + 3H_2O$ (stark glänzende breite Nadeln, l. in W., wl. in verd. A., unl. in absol. A.), liefert bei der trockenen Dest. *o-Tolindol* (B. **1.** Methylindol), (RASCHEN, **87.** 1037); 2. Salze des *α-Naphtylglykolls* (F. 192°): a) *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Ca + 3H_2O$ (farblose Nadeln aus h. W. oder verd. A.), durch Fällung der ammoniakalischen Lsg. mit $CaCl_2$, liefert bei der trockenen Dest. mit Calciumformiat einen dem *α*-Naphtindol SCHLIEPER's (**87.** 1037) sehr ähnlichen Körper (F. 163°, farblose Blättchen); b) *Kupfersalz*, $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$ (mikroskop. Blättchen, dunkelbraun); 3. *Phenylglycin-p-carbonsäure*, $C_9H_9NO_4$ (F. 219—221° unter Zersetzung, gelbliches Krystallmehl aus W.), erhalten durch Kochen (mehrere Stunden) von p-Amidobenzoësäure (25 g), Chloressigsäure (20,6 g), Natriumcarbonat (32,8 g) u. W. (1 l). Salze derselben: a) *Bariumsalz*, $C_9H_7NO_4Ba + 4H_2O$ (weifses, krystallinisches Pulver); b) *Calciumsalz*, $C_9H_7NO_4Ca + 3H_2O$ (krystallin. weifses Pulver, ziemlich ll. in W.); c) *Kupfersalz*, $C_9H_7NO_4Cu$ (dunkelgrüner, amorpher Nd.). 4. Bei Anwendung von m-Amidobenzoësäure zur Darst. einer Phenylglycin-m-carbonsäure entsteht als Hauptprod. nicht diese, sondern eine Säure $C_{11}H_{11}NO_5$ (F. 210—212°), wahrscheinlich die m-Carbonsäure der Phenyldiglykolamidsäure. (MCh. **11.** 373—82. 25/9. [17/7.] Wien. Univ.-Lab. f. angew. mediz. Chemie.) WACHTER.

L. Bouveault, *Synthese der Nitrile und β-Ketonäther*. Aus den Arbeiten E. v. MEYER's und seiner Schüler geht hervor, dafs die primären Nitrile der fetten Reihe durch Natrium in derselben Weise polymerisiert werden, wie das Propionitril. Man hat selbst gemischte Verbb. erhalten können, indem man mit einem Gemenge von zwei Nitrilen arbeitete. In einer früheren Arbeit (**88.** 442) haben nun Vf. und HANRIOT die Ggw. einer Na-Verb., $C_2H_5.C(NH).CNa(CH_3).CN$, unter den Prodd. der Einw. von Na auf Propionitril nachgewiesen. Es folgt daraus, dafs die gemischte Verb., welche man durch Einw. von Na auf das Gemenge der beiden Nitrile $R.CH_2.CN$ erhält und $R'.CN$ die Konstitution $R'.C(NH).CNaR.CN$ haben mufs. Behandelt man diese Na-Verb. mit einem Alkoholjodid $R''T$, so mufs sich die Verbindung $R'.C(NH).CR''R.CN$ bilden, welche Chlorwasserstoff in der Kälte in ein *β*-Ketonitril, $R'.CO.CR''R.CN$, umwandeln mufs. Vf. hat diese Umwandlung an dem *Methylpropionylacetonitril* und dem Dimethylpropionylacetonitril studiert. Man l. ein oder das andere dieser Nitrile in einem A. im Verhältnis von Molekül zu Molekül (Vf. wandte Methylalkohol an), kühlt das Gemenge unter 0° ab u. sättigt mit trockenem HCl. Es werden genau zwei Moleküle davon aufgelöst. Sobald die Absorption aufhört, überläfst man die Fl. in der Kälte 24 Stdn. sich selbst u. vers. mit W., wobei sich eine ölige Schicht abscheidet, welche gewaschen, getrocknet u. rektifiziert wird. Vf. erhielt auf diesem Wege das *Methylmethylpropionylacetat*, $C_2H_5:CO.CH(CH_3).COO.CH_3$, eine bei 185° sd. Fl., welche schon auf anderem Wege von ISRAEL erhalten und als Methylpropionylpropionat bezeichnet worden ist. Das Dimethylpropionylacetonitril wurde auf dieselbe Weise in *Methyldimethylpropionylacetat*, $C_2H_5.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$, umgewandelt. Dieser Äther ist eine farblose Fl. von kampherartigem Geruche, welche bei 188—188,5° (korr.) sd.

Diese Umwandlung der Nitrile in Äther ist ganz allgemein, u. man kann daher mit Hilfe ihrer Nitrile alle β-Ketonäther, R.CO.C.R'R".COOR"', erhalten. Die enorme Anzahl von Synthesen aller Art, welche man mit dem einfachsten dieser Äther, dem Acetessigsäureäther erhalten hat, verleiht der Darst. von dessen höheren Homologen erhöhtes Interesse. Vf. hat sich überzeugt, daſs der eine der von ihm dargestellten Äther, das Methylmethylpropionylacetat, dies merkwürdige Kondensationsvermögen des Acetessigsäureäthers wenigstens zum Teil besitzt. Die Verb. vereinigt sich mit Anilin u. liefert ein Oxychinolin nach der Gleichung:

$$C_7H_{12}O_3 + C_6H_7N = H_2O + CH_3OH + C_{12}H_{11}NO.$$

Dieses Methyläthyloxychinolin schm. bei 295° u. ist in Ä. unl. Seine Entstehung ist von der Bildung von Carbanilid begleitet. Die β-Ketonitrile können auſser zu β-Ketonäthern auch zu Ketonen führen, wenn man sie im geschlossenen Rohre mit konz. Salzsäure erhitzt. Diese Rk., mit deren Hilfe Vf. zwei Ketone erhalten hat, wurde zuerst von E. v. Meyer angewandt. (Cr. **111**. 531—33. [13/10.*].) Sachsse.

W. H. Perkin jr. u. **A. Schlösser**, *Diphenylfurfuran.* (JCh. **57**. 944—57. — C. **90**. I. 108.) Arendt.

Berthelot, *Isomere Inosite u. ihre Umwandlungswärme.* (An. [6.] **21**. 416—18. — C. **90**. II. 95.) Arendt.

F. Weld, J. B. Lindsay, W. Schnelle und **B. Tollens**, *Über die sog. Sulfitlauge und über die Drehung von Glykon-, Galakton- und Rhamnonsäure.* 1. *Über einige in der sog. Sulfitlauge der Cellulosefabriken enthaltene Stoffe von F. Weld, J. B. Lindsay und B. Tollens.* Bei der Destillation mit H_2SO_4 oder HCl entsteht Furfurol, die mit H_2SO_4 hydrolysierte Lauge enthält Mannose, welche der konz. u. durch A. von Gummi etc. befreiten Lsg. durch essigsaures Phenylhydrazin entzogen wird. Salpetersäure bildet Schleimsäure, die Fl. enthält also auch Galakton oder Galaktosegruppen, aber keine oder wenig Dextrosegruppen, weil keine Zuckersäurebildung nachgewiesen werden konnte. Auch Vanillin ist nachweisbar. 2. *Über Mehr- oder Wenigerdrehung einiger Säuren der Glykonsäuregruppe von W. Schnelle und B. Tollens.* Noch auffallender wie Glykosen zeigen die aus ihnen durch Oxydation entstehenden Säuren die Eigenschaft, unmittelbar nach der Lsg. anders zu drehen, als nach einiger Zeit. Glykonsaures Calcium hat $[\alpha]_D = +7°$, in äquivalenter Menge HCl gel. nach 10 Minuten u. auf Glykonsäure berechnet ist. $[\alpha]_D = +2$ bis 3°, nach 5 Tagen wird $[\alpha]_D$ konstant + 9,8 bis 10,4°. Erhitzt man das Gemisch anfangs $^1/_2$ Stde. auf 100°, so wird $[\alpha]_D = +19°$, doch geht in 2—3 Wochen die Drehung auf die Hälfte zurück. Ähnlich verhalten sich Galakton- u. Rhamnonsäure. (B. **23**. 2990—92. 27/10. [1/10.].) Wagner.

E. Seelig, *Über ein neues Verfahren zum Ersatz von Halogen durch die Amidgruppe.* Durch Einw. von wssr. oder alkoh. NH_3 auf Halogensubstitutionsprodd. werden bekanntlich wenig günstige Ausbeuten an primärem Amin erhalten. Vf. sieht die Ursache in der die des NH_3 übertreffenden Reaktionsfähigkeit des primären u. sekundären Amins gegen Halogensubstitutionsprodd. u. verwendet deshalb in wss. Phenol (20 Phenol auf 3 W.) gel. NH_3. Das Phenol bindet das geb. primäre Amin u. hindert dessen weitere Umsetzung. Es gelang nach diesem Verfahren, 24% des berechneten an Benzylamin aus Benzylchlorid zu erhalten. Äthylendiamin wurde zwar nur mit 38% erhalten (vgl. Kraut **90**. II. 646), aber in sehr reinem Zustande. (B. **23**. 2971—72. 27/10. [1/10.] Stuttgart. Org. Lab. d. Polyt.) Wagner.

R. Wischin, *Über eine m-Xyloldisulfosäure und einige Derivate.* Rauchende H_2SO_4 bildet aus m-Xylol die Monosulfosäuren 1, 3, 4 u. 1, 3, 2 (H. II. 108). Beim Erwärmen entsteht die Disulfosäure, $C_6H_2(CH_3)_2^{1.3}(SO_3H)_2^{2.4}$ (Chlorid, Nadeln aus Ä., F. 129°, Amid, Nadeln aus h. W., F. 249°). Beim Schmelzen mit KHO entsteht

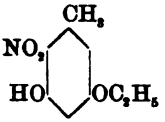
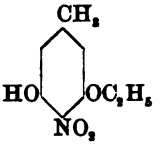
benachbartes m-Dioxy-m-xylol, F. 146° (vgl. nächstes Ref.). Dafs wirklich diese Verb. vorlag, wurde durch Darst. von Dichlorxylol, K. 220°, mittels PCl_5 aus der Sulfosäure u. Umwandl. dieses Dichlor-m-xylols in bei 215° schm. Dibromdichlor-m-xylol nachgewiesen. Durch Oxydation der Disulfosäure mit $KMnO_4$ wurde Disulfoisophtalsäure, F. 250°, durch Oxydation des Disulfamids Disulfaminisophtalsäureanhydrid, F. 225°, erhalten. Äthylamin erzeugte aus dem Disulfochlorid das Diäthyldisulfamid Nadeln aus h. W., F. 135°. Eine Disulfosäure, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(SO_3H)_2^{2,6}Br^4$, entsteht aus 1, 3, 4 Brom-m-xylol mit rauchender, krystallisierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade Chlorid, Säulen aus Ä., F. 160°, Amid, Nadeln aus h. W., F. 265°, durch schm. KHO entsteht $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}Br^4(OH)_2^{2,6}$, Nadeln durch Sublimation, F. 126°, wl. in k. W., ll. in A., Ä. u. h. W., $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. intensiv violett. Analog wird Chlorxyloldisulfosäure erhalten, Chlorid, Nadeln aus Ä., F. 155°, Amid, Nadeln aus h. W., F. 270°. Chlordioxyxylol, Nadeln durch Sublimation, F. 106°, ll. in Ä., weniger in A. u. W., $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. intensiv violett. Eine Analyse ist nur für Bromdioxy-m-xylol mitgeteilt. (B. **23**. 3113—17. 27/10. [15/10.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Bauch, *Über die Konstitution einer Jod-m-xylolsulfosäure.* Die von HAMMERICH, **90**. II. 139, bereits erhaltene Jodxylolsulfosäure hat Vf. näher unters. Beim Schmelzen mit KHO wird das Jod mit der Sulfogruppe eliminiert u. ein Dioxy-m-xylol, Nadeln aus Ä., F. 148°, erhalten, welches wahrscheinlich mit dem von WISCHIN (s. vor. Ref.) identisch ist. Dasselbe müfste symmetrisches m-Dioxy-m-xylol sein, da es aus Jod-m-xylol, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}J^4$ entsteht, u. die daraus gewonnene Sulfosäure durch Zn u. NH_3 in m-Xylolsulfosäure, $C_6H_4(CH_3)^{1,3}SO_3H^4$ übergeht, schm. aber bei 148°, statt bei 125°. Vf. nimmt deshalb für das Dioxyxylol benachbarte, nichts desto weniger aber für die Jodxylolsulfosäure symmetrische Konstitution an. Eine Erklärung fehlt. (B. **23**. 3117—19. 27/10. [15/10.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

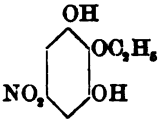
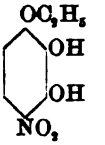
J. Herzig u. **S. Zeisel**, *Erkennung von Diresorcin, namentlich im synthetischen Phloroglucin.* Diresorcin und sein Tetracetat (einige Milligramm) lösen sich, wie in der 7. Mitteilung bei dem Diresorcintetraäthyläther bemerkt, in konz. Schwefelsäure (ca. 1 ccm) citronengelb, welche Farbe bei Zusatz von Essigsäureanhydrid (1—2 ccm) und Erwärmen (100°; 5—10 Minuten) in schönes Blauviolett übergeht. Die Farbe verschwindet durch viel W. oder übersch. Alkali. Reines Phloroglucin aus Maclurin zeigt hierbei gelbe bis gelbbraune Färbung. Phloroglucin mit einem Gehalte von 0,4% Diresorcin gab noch so deutliche Färbung, dafs man die äufserste Grenze der Empfindlichkeit beträchtlich höher schätzen kann. Intensive Diresorcinreaktion lieferten, das käufliche synthetische Phloroglucin (MERK) und ferner ein nach WILL gereinigtes Präparat. Als rein erwiesen sich die sowohl nach der SKRAUP'schen, als auch nach der Acetatmethode gereinigten Präparate, von welchen Methoden die erstere trotz der geringen Ausbeute (40—60% des käuflichen Phloroglucins) wegen der Bequemlichkeit vorzuziehen ist. Reines, aus synthetischem Material gewonnenes Phloroglucin gleicht vollkommen dem blätterig krystallinischen Prod. aus den Phloroglucinen des Pflanzenreiches, während durch einen geringen Gehalt an Diresorcin das körnig-krystallinische Aussehen des käuflichen Präparates bewirkt wird. (MCh. **11**. 421—23. 25/9. [17/7.].) WACHTER.

Fritz Fuchs, *Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien.* Nach den früheren Unterss. des Vf.'s (**89**. I. 284) wird bei Einw. von Alkalihydrosulfiden auf die Phenole u. Oxysäuren der aromatischen Reihe der (Phenol-)Hydroxylwasserstoff durch Metall (Na) nicht ersetzt. Dasselbe Verhalten zeigen, wie zu erwarten war, die Alkohole und Oxysäuren der Fettreihe, wobei, wie auch dort, Körper mit Halogen- und Nitrogruppen ausgenommen sind. Zu diesen Ausnahmen ist auch die Carbonylgruppe zu zählen, indem das Penta- und Tetramethyl-

phloroglucin (HERZIG u. ZEISEL) auf das Sulfhydrat wie einbasische Säuren wirken. Das Tetraäthylphloroglucin wirkt erst nach Eintritt eines Bromatoms in die β-Stellung. — Die halogensubstituierten zweiatomigen Phenole reagieren nur mit einem Hydroxyl auf die NaSH-Lsg., was darin begründet sein kann, daſs das eine Hydroxyl von vornherein einen bedeutend schwächeren Säurecharakter hat, welcher durch Eintritt von 1 Na in das Molekül noch weiter abgeschwächt wird. — Bei Eintritt einer Nitrogruppe in ein Phenol ermöglicht nur die p-Stellung zum Hydroxyl eine Einw. auf NaSH. So wirken o- u. m-Nitrophenol nicht ein, dagegen p-Nitrophenol. Nicht wirken ein u. a.: Nitroeugenol (o-Stellung), Monoäthyl- u. Monomethyläther des Nitrohydrochinons; ferner die beiden Nitroprodd. des Monomethyläthers des Orcins, welchen Isomeren daher folgende Formeln zukämen:

Auch Mononitroäthylpyrogallol wirkt nicht ein, und befindet sich daher keine der beiden freien Hydroxylgruppen in der p-Stellung; daher Konstitutionsformeln desselben:


oder


Nitrobrenzkatechin (flüchtig) wirkt auf NaSH ein, daher die Stellung von OH : OH : NO_2 wahrscheinlich = 1 : 2 : 5 = 1 : 2 : 4. — Hinsichtlich der zwei und mehrfach nitrierten Phenole lassen sich wegen des geringen Versuchsmaterials bis jetzt noch keine Rückschlüsse auf die Stellung der Nitrogruppen ziehen. (MCh. **11**. 363 bis 372. 25/9. [17/7.] Wien. Chem. Univ.-Lab. des Prof. v. BARTH.) WACHTER.

St. von Chelmicki, *Beitrag zur Kenntnis des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols*. Zu den früheren Angaben des Vf's. (B. **20**. 177) wird folgendes nachgetragen. Durch Erhitzen von Carbonylamidophenol mit Anilin auf 200 bis 210° entsteht der *Amidokörper* $C_6H_4\langle^{NH}_{O}\rangle C:NC_6H_5$, der bei 220° unter Zers. schm. u. durch HCl nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{10}N_2O + 2H_2O + 2HCl = C_6H_4\langle^{NH_2.HCl}_{OH} + C_6H_5.NH_2.HCl + CO_2$$

zerlegt wird. Durch Behandlung des Körpers mit Chlorkalk in essigsaurer Lsg. entsteht das Prod. $C_{13}H_8Cl_2N_2O$, F. 276°. Eine Äthylierung des Anilidokörpers durch Behandlung mit Jodäthyl gelang nicht. Bei Erwärmung von Carbonylamidophenol mit konz. HNO_3 entsteht *Nitrocarbonyl-o-amidophenol*, F. 240—241°, $C_6H_3\langle^{NH}_{NO_2}\rangle O—CO$, welches bei Behandlung mit Kalilauge in das bei 170° sd., nicht flüchtige *Nitrobrenzkatechin* übergeht.

Thiocarb-o-amidophenol entsteht auſser aus o-Amidophenol u. CS_2 auch durch Erhitzen von *o-Oxyphenylallylthioharnstoff* mit HCl auf 130°. Der Harnstoff selbst, F. 99°, $C_6H_4\langle^{NH}_{OH}\rangle CS—NH.C_3H_5$, bildet sich, wenn man eine Suspension von o-Amidophenol in A. mit 1 Mol. Allylsenföl einige Zeit stehen läſst. Setzt man zur

Lsg. des Thiocarbamidophenols in Natronlauge alkoh. Jodlsg., so lange noch Entfärbung stattfindet, so entsteht das bei 110° schm. *Disulfid*, $(C_6H_4<^{N}_{O}>CS)_2$, welches in A., Ä., Chlf. u. Bzl. ll. ist u. beim Erwärmen mit W., Natronlauge oder HCl wieder in das Thiocarbamidophenol übergeht. Wird letzteres mit Jodäthyl u. Kalilauge am Rückflußkühler erwärmt, so bildet sich der bei 265—267° sd. *Äthylester*, $C_6H_4<^{N}_{O}>C(SC_2H_5)$, welcher durch HCl in Amidophenol, Merkaptan u. CO_2 gespalten wird. Mit Anilin giebt Thiocarbamidophenol einen Anilidokörper, der von dem aus Carbonylamidophenol u. Anilin erhaltenen Körper (s. o.) verschieden ist. Der erstere geht, mit Jodmethyl u. Natronlauge erhitzt, in einen *Methylanilidokörper* über, aus dem bei Erhitzung mit HCl auf 200° Methylanilin, Amidophenol u. CO_2 entsteht, der also die Formel $C_6H_4<^{N}_{O}>C.N<^{CH_3}_{C_6H_5}$ haben muß. Daraus folgt für den Anilidokörper aus Thiocarbamidophenol u. Anilin die Formel:

$$C_6H_4<^{N}_{O}>C.N<^{H}_{C_6H_5},$$

u. es bleibt für den Anilidokörper aus Carbonylamidophenol nur die Struktur übrig: $C_6H_4<^{NH}_{O}>C:NC_6H_5$. (Jpr. [2.] **42**. 440—45. Dresden. Organ. Lab. der techn. Hochsch., durch R. Schmitt.) Bodländer.

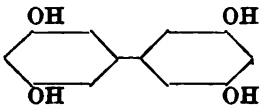
Paul Seidel, *Über einige Derivate aus den Reihen des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols*. Die beiden Körper sind tautomer; es kommt aber der schwefelfreien Verb. vorwiegend die Formel $C_6H_4<^{NH}_{O}>CO$, der Thioverb. die Formel $C_6H_4<^{N}_{O}>C(SH)$ zu; die erstere ist vielleicht in der Form $C_6H_4<^{N}_{O}>C(OH)$ in den aus W. zuerst entstehenden Krystallen enthalten, welche an der Luft sich in ein Aggregat kleiner Nadeln umwandeln. Um zu prüfen, ob die Thioverb. auch die Form $C_6H_4<^{NH}_{O}>CS$ annehmen kann, wurde die Einw. von $CSCl_2$ auf o-Amidophenol und o-Amidothiophenol studiert. Im letzteren Falle entstand das nämliche Thiocarbamidothiophenol wie bei Anwendung von CS_2, im ersteren dasselbe Thiocarbamidophenol wie aus CS_2 u. Amidophenol. Demnach ist die Form $C_6H_4<^{NH}_{O}>CS$ nicht beständig, u. es wurde nun die Einw. von $CSCl_2$ auf monoalkylierte Amidophenole geprüft. Aus Monoäthylamidophenyl u. $CSCl_2$ in äther. Lsg. entsteht die Verb. C_9H_9NOS, F. 112°, K. 300°, welche beim Erhitzen mit HCl in Monoäthylamidophenol, CO_2 u. H_2S zerfällt, die also ein Äthylderivat der für sich nicht existenzfähigen Verb. $C_6H_4<^{NH}_{O}>CS$ sein u. die Formel $C_6H_4<^{NC_2H_5}_{O}>CS$ haben muß. Wird das so erhaltene *Thiocarbonyläthylamidophenol* mit Anilin u. Bleioxyd im zugeschmolzenen Rohre auf 210° erhitzt, so entsteht der Amidokörper $C_6H_4<^{NH}_{O}>C:NC_6H_5$, dessen Platinsalz bei 208° schm.

Zur Darst. von Monoäthylamidophenol wurde o-Amidophenetol durch Jodmethyl methyliert. Es entsteht dabei neben dem *Trimethylammoniumjodid des Amidophenetols*, $C_6H_4<^{N(CH_3)_3J}_{OC_2H_5}$, u. den Jodhydraten des o-Amidophenetols u. des Dimethyl-o-amidophenetols als Hauptprod. das *Jodhydrat des Monomethyl-o-amidophenetols*, $C_6H_4<^{NH(CH_3)HJ}_{OC_2H_5}$. Dasselbe wurde durch Erhitzung mit konz. HCl in *Monomethylamidophenol* verwandelt, einen bei 80° unter Zers. schm. Körper. Dieser geht

bei Behandlung mit $CSCl_2$ in *Thiocarbonylmethylamidophenol*, $C_6H_4<^{NCH_3}_{O}>CS$, über, einen bei 128° schm., bei 300° sd. Körper, der durch konz. HCl in Monomethyl-o-amidophenol, CO_2 u. H_2S gespalten wird.

Bei Behandlung von Thiocarbamidophenol mit PCl_5 entsteht *Carbonylamidophenolchlorid*, $C_6H_4<^{N}_{O}>CCl$, F. 7°, K. 201—202°; es ist ein schwach basischer Körper u. wird durch W. leicht unter Abspaltung von HCl in Carbonylamidophenol, $C_6H_4<^{NH}_{O}>CO$, verwandelt. Mit Phenol bildet das Chlorid den *Phenylester*, $C_6H_4<^{N}_{O}>C(C_6H_5O)$, F. 56°, K. 310°, u. einen höher sd., bei 190° schm. Körper. Werden Methyl- u. Äthylthiocarbonylamidophenol mit PCl_5 behandelt, so wird Methyl-, resp. Äthylchlorid abgespalten, u. es entsteht, ohne daſs ein Zwischenprod. isoliert werden konnte, das mit dem oben beschriebenen identische Carbonylamidophenolchlorid. (Jpr. [2.] **42**. 445—57. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochsch. durch R. Schmitt.) Bodländer.

J. Herzig u. **S. Zeisel**, *Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen.* (7. Mitt. 6. Mitt. s. **90**. II. 622). Dem von Barth u. Schreder bei der Darst. von Phloroglucin aus Resorcin durch die Natronschmelze als Nebenprod. erhaltenen Diresorcin kommt nach den Entdeckern wahrscheinlich die Konstitution:



zu. Zur Prüfung auf die Richtigkeit dieser Konstitution unterwarfen Vff. das Diresorcin der Ätherlierung durch Einw. von Jodäthyl auf die alkoh. alkal. Lsg. desselben. m-hydroxylierte Phenole liefern hierbei nach den Vff. (**89**. II. 71) keine oder nur teilweise Ä., immer aber tritt Alkyl mit Kohlenstoff in direkte Bindung; o- u. p-hydroxylierte Phenole lassen dagegen bei obiger Alkylierung glatt die zugehörigen Ä. entstehen. Das Diresorcin verhält sich in dieser Beziehung wie Resorcin, d. h. es findet teilweise Ätherbildung statt, teilweise tritt direkte Bindung von Alkyl mit Kohlenstoff ein.

Erhaltene Verbb.: 1. *Diresorcinäthyläther*, $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$ (F. 112—114°, nach Pukall F. 110°, farblose Blättchen, l. in h. A., sehr wl. in kaltem A.; 2. *Äthyldiresorcintetraäther*, $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$ (F. 90—92°, Blättchen, l. in A.). Aus diesem Pentäthyldiresorcin das Äthyldiresorcin durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) zu gewinnen, gelang wegen der auſserordentlichen Veränderlichkeit dieses Körpers nicht, wohl aber erhielten Vff. beim Erhitzen des Prod. der HJ-Einw. mit Essigsäureanhydrid das vom Phenol, $C_{12}H_5(C_2H_5)(OH)_4$, derivierende *Tetracetyläthyldiresorcin*, $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_3O)_4$ (F. 135—138°, weiſse Nadeln aus h. absolutem A.). Aus letzterem konnte das betr. Phenol nicht dargestellt werden. Das Acetat l. sich in konz. Schwefelsäure intensiv gelbbraun mit prachtvoll grüner Fluorescenz, welche Farbe bei Zusatz von Essigsäureanhydrid unter Verschwinden der Fluoreszenz in Schmutzigviolett übergeht. Hierdurch u. durch die leichte Oxydierbarkeit unterscheidet sich das Äthyldiresorcin wesentlich vom Diresorcin. So weit die Unters. bis jetzt vorgeschritten ist, kommt dem Äthyldiresorcintetraäthyläther die Formel:

$$C_6H_2.C_2H_5\ (1).(2).OC_2H_5\ (3).OC_2H_5.C_6H_3(OC_2H_5)_2\ (x)$$

zu, indem die m-Stellung zweier Hydroxyle eines Benzolkernes sichergestellt ist. (MCh. **11**. 413—20. 25/9. [17/7.].) Wachter.

Amé Pictet, *Über die Einwirkung der Säurechloride auf die Säurederivate der Amine.* Anläſslich der Mitteilung von Paal u. Otten (**90**. II. 748) berichtet Vf., daſs er dieselbe Erfahrung mit der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumverbb. sekundärer Amine gemacht hat. Weiterhin teilt er mit, daſs auch bei Einwirkung

der Säurechloride auf die Anilide selbst das Radikal mit kleinerem Kohlenstoffgehalt abgespalten wird. Er erklärt dies durch Annahme intermediärer Anlagerungsprodd.:

$$C_6H_5.NH.CO.CH_3 + C_6H_5COCl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ >NH \\ CO.CH_3 \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ >NH \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} + CH_3COCl$$

Die Reaktionen verlaufen quantitativ. Phosphoroxychlorid bildet aus Acetanilid Äthenyldiphenylamidin, Chlorsulfonsäure Acetylphenylsulfaminsäure. Diese Verb. wird durch W. unter Schwefelsäureabspaltung, durch A. unter Bild. von Sulfanilsäure zers. (B. **23**. 3011—16. 27/10. [6/10.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ferd. Tiemann, *Über o-Oxybenzylamin* (*Salicylamin*), vgl. GOLDSCHMIDT u. EXNER **90**. 654. Vf. hat Kondensationsprodd. aus Aldehyden u. Ketonen mit Hydrazinbenzoësäuren untersuchen lassen. Stud. SCHWARZ erhielt aus Salicylaldehyd u. m-Hydrazinbenzoësäure die *Salicyl-m-hydrazonbenzoësäure*, $(OH)C_6H_4.CH:N.NHC_6H_4.COOH$, Nadeln aus verd. A., F. 195°, unl. in W., ll. in A., Ä., Eg., weniger in Bzl. u. Chlf. Zn-Staub u. verd. H_2SO_4 spaltet in o-Oxybenzylamin u. m-Amidobenzoësäure. Am Salicylaldoxim erhält man das Amin am besten durch Reduktion mit Na-Amalgam u. verd. H_2SO_4 in alkoholischer Lsg. (B. **23**. 3016—18. 27/10. [7/10.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Michaelis u. **E. Godchaux**, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf sekundäre aromatische Amine*. Während aus Thionylchlorid u. tertiären aromatischen Aminen deren Thioverbb. neben Sulfosäuren entstehen (**90**. I. 676), wurde aus Monomethylanilin u. Thionylchlorid Thionylmethylanilin erhalten. Die Verb. wird durch Na u. A. zu Thiomethylanilin reduziert.

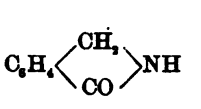
Thionylmethylanilin, $SO(C_6H_4NH.CH_3)_2$, Nadeln, F. 154°, all. in A., Chlf., Bzl., unl. in Ä., Lg., Salze all. in W. Zur Darst. werden unter Eiskühlung 10 g (2 Mol.) Methylanilin gel. in 250 ccm Äther, abwechselnd in kleinen Portionen mit 12—15 g $AlCl_3$ u. 5,5 g (1 Mol.) in Ä. gel. Thionylchlorid versetzt. Das Prod. wird in W. gegossen, die wss. Schicht filtriert u. mit NaOH übersättigt, der Nd. mit A. extrahiert und aus Chlf. durch Überschichten mit Lg. gefällt. Ausbeute 4 g. *Nitrosothionylmethylanilin*, $S(C_6H_4N[NO]CH_3)_2$, Nadeln aus viel h. A., F. 171°, unl. in k. A., wl. in h. A. *Thiomethylanilin*, $S(C_6H_4NH.CH_3)_2$, gelbe Nadeln aus Ä., durch Lg., F. 60°, ll. in Chlf., A., Ä., Salze, auch das Pikrat ll. in W. *Nitrosothiomethylanilin*, $S(C_6H_4N[NO]CH_3)_2$, gelbe Blättchen, F. 133°, swl. in k. A., besser in h. A. (B. **23**. 3019—23. 27/10. [9/10.] Aachen. Org. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

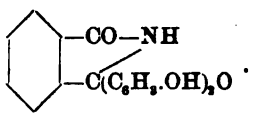
R. Hirsch und **F. Kalckhoff**, *Über die Einwirkung aromatischer Basen auf Meldola's Blau*. WITT's *Cyanamine* (**90**. II. 440) sind auch von den Vff. beobachtet u. stehen bereits unter Patentschutz. Sie wurden bei der Fabrikation von MELDOLA's Blau gefunden, ihre Bild. erklärt durch Einwirkung von aus Nitrosodimethylanilin durch Red. entstandenem Amidodimethylanilin auf fertiges Blau (MELDOLA's Blau wird bekanntlich aus Nitrosodimethylanilin u. β-Naphtol unter Wasserstoffabspaltung erhalten). Diese Annahme wurde durch Verss. bestätigt u. durch Einw. in alkal. Lsg. aus MELDOLA's Blau mit verschiedenen primären, aromatischen Basen verschiedene Cyanamine erhalten. Es scheint deshalb wahrscheinlich, daſs diese Basen an der Rk. beteiligt sind. (B. **23**. 2992—94. 27/10. [1/10.] Kirkheaton. Color works Huddersfield.) WAGNER.

O. Hinsberg, *Über die Bildung von Säureestern u. Säureamiden bei Gegenwart von Wasser u. Alkali*. Benzoylchlorid wurde von BAUMANN etc. (**88**. 1371; **89**. II. 1026) zum Nachweis von Hydroxyl, Amid, Imid in bestimmten Verbb. verwendet. Vf. prüfte, ob andere Säurechloride und Essigsäureanhydride bei analoger Behandlung Säurederivate liefern. Er fand, daſs primäre u. sekundäre aromatische Amine leicht

acetyliert werden, wenn man sie mit W. u. Acetanhydrid ($1^1/_2$ bis 2 mal das berechnete) unter Eiskühlung schüttelt. Phenylessigsäurechlorid reagiert fast wie Benzoylchlorid; außerordentlich leicht, selbst bei Ggw. sd. Kalilauge, reagiert Phenylsulfochlorid unter Bild. von Estern u. Amiden. Das Verhalten dieses Chlorids bietet insofern besonderes Interesse, da es auf tertiäre Amine ohne Einw. ist, mit sekundären in Alkali u. Säuren unlösl., mit primären aber in Kalilauge sll. Verbb. liefert. Um die Konstitution einer Stickstoffbase zu ermitteln, schüttelt man einige Centigramm mit mäßig starker Kalilauge u. der $1^1/_2$—2 fachen Menge des berechneten Phenylsulfochlorids u. erwärmt bis zum Verschwinden des Geruches nach dem Chlorid. Eine tertiäre Base bleibt unverändert, eine sekundäre bildet in Alkali u. Säure unl. festes oder öliges Phenylsulfoamid, eine primäre, endlich eine klare Lsg. aus welcher HCl das Sulfoamid, meist in krystallinischer Form, fällt. Entsprechend gestaltet sich die Trennung eines Basengemisches. Entweder destilliert man die tertiäre Base mit Wasserdampf ab oder schüttelt sie u. das Sulfoamid der sekundären Base mit Ä. aus u. trennt sie mit verd. HCl; zu bemerken ist, daß auch die einfachsten Phenylsulfoamide, z. B.: $C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)_2$, etwas mit Wasserdampf flüchtig sind. Die Rk. ist nicht ausführbar mit Aminen, welche bereits ein Säureradikal oder eine andere, stark negative Gruppe enthalten. Auch Fibrin u. Pepton sind in alkaliunl. Phenylsulfoderivate überführbar. (B. **23**. 2962—65. 27/10. [12/8.] Freiburg i. B. Univ.-Lab. Baumann's Abteil.) Wagner.

Oskar Ostersetzer, *Über die Verbindungen des Phtalimids mit Phenolen.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach Ludwig Reese entsteht durch Kondensation eines Moleküles Phtalimid mit 2 Mol. Resorcin mittels konz. Schwefelsäure bei 100° eine in W. unl. Sulfosäure, das Phtalimidblau oder die Resorcinphtalimidinsulfosäure. Letzterer Name entspricht nicht der Konstitution des Körpers, da sich derselbe unmöglich von dem Phtalimidin I (Gräbe) ableiten kann. Der Farbstoff scheint vielmehr ein Sulfoderivat eines dem Fluoresceïn entsprechend zusammengesetzten Körpers II zu sein, der sich von jenem durch das Vorhandensein einer Imidgruppe an Stelle eines Sauerstoffatomes unterscheidet:





Die hierüber u. über die Frage, wie weit dem Phtalimid die Fähigkeit zukommt, phtaleïnartige Derivate zu bilden, vom Vf. angestellten Verss. führten noch zu keinem positiven Ergebnisse, u. wurden bis jetzt folgende Resultate erhalten: 1. Die durch obige Kondensation gewonnene Sulfosäure, $C_{20}H_{13}O_7NS$ (hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus sd. Essigsäure, l. in A., CH_3OH; unl. in Bzl., Chlf., Ä.), löst sich in Alkalien u. deren Carbonaten tiefrot mit intensiv grüner Fluoreszens. 2. Das durch Lösen der Sulfosäure in überschüssiger Natronlauge u. Ausfällen mit absolutem A. erhaltene *Natronsalz*, $C_{20}H_{12}O_7NSNa + 7H_2O$, ist ein zweifach saures Salz, ll. in W. u. färbt, wie auch das Ammoniumsalz, animalische Fasern in trüben, graublauen Tönen. Die wss. Lsgg. des Natron-, resp. Ammonsalzes geben mit den Salzen der Nichtalkalimetalle Ndd. 3. Beim Erhitzen (150—160°, einige Stdn., Einschmelzrohr) der Sulfosäure mit Essigsäureanhydrid (drei- bis vierfaches Gewicht) entsteht die *Acetylverbindung*, $C_{20}H_{11}O_7NS(C_2H_3O)_2$ (gelbgrünes, krystallinisches Pulver, l. in A., Chlf., Essigsäure) unter Ersatz zweier Hydroxylwasserstoffe durch den Acetylrest u. offenbar Wasserabspaltung aus den beiden anderen Hydroxylen. 4. Der Körper zeigt nicht das Verhalten der aromatischen Sulfosäuren, ist daher wohl keine solche, sondern mit jenem Körper verwandt, den Bayer aus Phtalsäureanhydrid,

Resorcin u. Schwefelsäure bei 100° erhielt. (MCh. **11**. 424—28. 25/9. [17/7.] Reichenberg. Chem. Lab. d. k. k. Staatsgewerbeschule.) WACHTER.

Emil Knövenagel, *Zur Darstellung trockener Diazosalze.* Löst man die Amine in A., u. säuert an oder löst man die Salze in A. u. Zusatz einiger Tropfen Säure und fügt Amylnitrit zu, so fällt das feste Diazosalz aus. Diazobenzolsulfat wurde durch Lösen von 15 g Anilin in der 9—10 fachen Menge A., vorsichtigen Zusatz von 20 g konz. H_2SO_4, Abkühlung u. Zugabe von 20 g Amylnitrit gewonnen. Zur Darst. des Nitrats kann man analog verfahren, oder man säuert eine kaltgesättigte alkoh. Anilinnitratlsg. an u. fügt das Nitrit zu. Das Chlorid wird aus schwachsaurem, alkoholischem Anilinchlorhydrat durch Amylnitrit erhalten. Die Methode scheint allgemein verwendbar. (B. **23**. 2994—98. 27/10. [1/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. F. Holleman, *Beitrag zur Kenntnis der Verbindungen mit der Gruppe* $C_2N_2O_2$. Benzoylchlorür verwandelt bei mehrtägigem Stehen in der Kälte Quecksilberfulminat in eine harte M., die durch W. unter CO_2-Entwickelung zers. wird. Der Rückstand giebt an k. W. Sublimat ab u. wird nach Trennung hiervon mit h. W. ausgezogen. Zurück bleibt die Verb. $C_{15}H_{12}N_2O_2$, Nadeln aus h. Essigsäure, wl. in W., besser in A. u. Ä. Vf. hält die Verb. für einen Dibenzoylharnstoff. Die durch sd. W. aus dem Reaktionsprod. ausgezogene Substanz ist auch chlor- u. quecksilberfrei u. schm. bei 107°. (B. **23**. 2998—3001. 27/10. [2/10.] Groningen.) WAGNER.

Maurice Delacre, *Konstitution des Benzopinakolins.* Mit THÖRNER u. ZINKE nimmt man gewöhnlich an, daſs das β-Benzopinakolin der Formel: $(C_6H_5)_2{=}C.CO.C_6H_5$ entspricht u. in Übereinstimmung mit der Formel des gewöhnlichen Pinakolins nach BUTLEROW ist. Man stützt sich dabei namentlich auf die Rkk. unter Einw. von Alkalien u. Oxydationsmitteln, wobei sich das Molekül mit Bildung eines Triphenylderivates spaltet. Diese Rkk. haben indes nach Ansicht des Vfs. nur einen sekundären Wert, wenn es sich um die Konstitution der fraglichen Verb. handelt. Der KW-stoff, welcher durch Reduktion des β-Pinakolins entsteht, ist nach THÖRNER u. ZINKE $(C_6H_5)_2{=}C.CH_2{-}C_6H_5$, nach ANSCHÜTZ ist auch die symmetrische Formel: $(C_6H_5)_2{=}CH.CH(C_6H_5)_2$, möglich. Nach des Vfs. Beobachtungen verbindet sich das β-Benzopinakolin nicht mit Phenylhydrazin, die Formel von BUTLEROW ist daher schon aus diesem Grunde hinfällig. Die Hydrogenation bildet einen weiteren Beweis für die symmetrische Formel des β-Benzopinakolins. Mit Hilfe von Zinkäthyl kann man ein Molekül H fixieren u. erhält den β-Benzopinakolinalkohol, welcher sich mit der gröſsten Leichtigkeit dehydratisiert, um das Tetraphenylāthylen zu geben, von der Formel: $(C_6H_5)_2{=}C.CH(OH).C_6H_5$, nicht entspricht. Man könnte hiergegen einwenden, daſs das β-Benzopinakolin, ehe es durch das Zinkäthyl hydrogeniert wird, erst in ein anderes Isomere, z. B. das α-Derivat umgewandelt wird, für welches man die symmetrische Formel annimmt. Indes findet gerade das Gegenteil statt, denn das Isomere α wandelt sich durch Zinkäthyl in die β-Verb. um. Als letzten Beweis für die vom Vf. vertretene Ansicht kann man die Oxydation des Tetraphenylāthylens mittels Permanganats anführen, wobei man das β-Derivat erhält. Nach BEHR erhält man mittels Chromsäure das α-Derivat. (BPar. [3.] **4**. 470—71.) SACHSE.

L. Claisen, *Über die Einwirkung des Ameisenäthers auf Campher.* Der von dem Vf. u. BISHOP (**89**. I. 473) dargestellte Formylcampher kann die Formeln haben:

I $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH{-}COH\\ |\\ CO\end{matrix}$ II $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{-}COH\\ ||\\ C(OH)\end{matrix}$ III $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH(OH)\\ |\\ CO\end{matrix}$

Davon ist die erste ausgeschlossen, weil die in Alkalien l. Verb. eine Hydroxylgruppe enthält, was durch die Bild. eines in Alkalien unl. Acetates, sowie eines Äthylderivates bewiesen wird, aus dem durch HCl wieder Formylcampher regeneriert wird. Gegen die

Formel II spricht, daſs der Camphocarbonsäureäther, dem nach seiner Entstehungsart eine analoge Formel zukommt, dann dieselben Umsetzungen wie der Formylcampher geben müſste; der erstere kann aber nicht in eine Acetylverb. oder in ein Äthylderivat übergeführt werden, was bei dem Formylcampher leicht gelingt, und wenn man nicht annehmen will, daſs die beiden Verbb. ungleich konstituiert sind, so daſs nur die erstere noch die Ketongruppe des Camphers enthält, bleibt nur die Möglichkeit der Formel III für den Formylcampher. Für diese Formel beweisend ist die Bild. eines in Alkalien unl. Anilids, die Unmöglichkeit, in das Äthylderivat Anilin einzuführen, ohne daſs die Äthylgruppe abgespalten wird, u. die Bild. eines Methylanilids bei Behandlung mit Methylanilin. Mit der Annahme, daſs dem Formylcampher die Formel III zukommt, steht im Einklange die Oxydation desselben zu Campherchinon (**89**. I. 472) u. die Bild. von dessen Monophenylhydrazon bei der Einw. von Diazobenzolchlorid auf die Natriumverb. des Formylcamphers unter Abspaltung von Ameisensäure. Daſs der Formylcampher, trotzdem er kein Aldehyd ist, mit Natriumdisulfit sich verbindet u. Silbersalze reduziert, erklärt sich leicht durch die Umwandlung in Aldehydderivate unter Aufnahme von W.:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH(OH)\\ |\\ CO\end{matrix} + H_2O = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CH(OH)_2\\ |\\ CO\end{matrix}.$$

Auch für andere Ketoaldehyde ist eine ähnliche Struktur, wie die dem Formylcampher zugeschriebene wahrscheinlich, so für das Formylphenylpropylketon (vergl. Claisen u. Meyerowitz **90**. I. 255), für das Formylderivat des Phenylessigsäure-methyläthers, welches ebenfalls als Oxymethylenverb. $C_6H_5.\overset{CH(OH)}{C}.CO_2CH_3$ aufzufassen ist, u. für den Diphenylacetaldehyd von Zincke (A. **198**. 182).

Es wurden experimentell folgende Körper untersucht. *Formylcampher*, F. 76 bis 78°, hat K_{760}. 240—243° u. K_{28}. 138°; er verhält sich wie eine ziemlich starke Säure u. treibt sogar Essigsäure aus ihren Salzen aus; Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lsg. intensiv dunkelviolettrote Färbung hervor; das Eisenoxydsalz ist fast schwarz, krystallinisch, in W. unl., in A., Ä., Bzl. u. Chlf. mit dunkelroter Farbe l.; das Kupfersalz, $(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu + 2C_{11}H_{16}O_2$, hat F. 126° u. krystallisiert aus Lg. in seideglänzenden Nadeln. Die *Acetylverb.* des Formylcamphers, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHO(C_2H_3O)\\ |\\ CO\end{matrix}$, hat F. 60—62° u. K_{26}. 175—177°, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; das *Äthylderivat*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHOC_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$, ist ein farbloses, in W. u. verd. Alkalien unl. Öl vom K_{760}. 266—268° und D^{15}. 1,006, giebt unzersetzt keine Färbung mit Eisenchlorid und wird durch HBr in A. u. Formylcampher gespalten; die *Benzylverbindung*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHO.C_7H_7\\ |\\ CO\end{matrix}$, hat F. 45—46°, K_{16}. 222—224°; das *Anilid*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.\\ |\\ CO\end{matrix}$ $NH.C_6H_5$, hat F. 156—159° u. entsteht auſser durch Zufügung von Anilin zur konz. methylalkoholischen Lsg. von Formylcampher auch aus dessen Äthylderivat in der Wärme unter Abspaltung von Alkohol. Das *Methylanilid* des Formylcamphers, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.N(CH_3).C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$, F. 124°, krystallisiert aus einer Mischung von Chlf. mit Lg. in schönen Krystallen, die nach Untersuchung von Schmelcher rhombisch sind; a : b : c 0,792 : 1 : 0,7535. Bei Einw. von Monobenzolchlorid auf Natriumformylcampher entsteht das *Monohydrazon des Campherchinons*, F. 169—170°, in dem wahrscheinlich das Diazobenzol, $C_6H_5N_2.OH$, wie die isomere Verb. C_6H_5NHNO nach der Gleichung reagiert:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}\overline{CH(OH)\ O}|N.NH.C_6H_5\\ |\quad +\\ CO\end{matrix} = C_8H_{14}<\begin{matrix}N.NH.C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix} + CH_2O_2.$$

Ähnlich gegen Ameisenäther wie der Campher verhält sich das Menthon, dessen Formylderivat noch näher untersucht wird. (SBayr. 1890. 445—79. [5/7.*]) Bodl.

Carl Amthor u. **Gustav Müller**, *Über Terpenylsäure und deren trockene Destillation.* Der Angabe von Amthor (Ar. 1881), daſs bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure neben Terakrylsäure u. anderen Prodd. zwei Laktone vom F. 202 bis 204° u. F. 210—212° entstehen, war von Fittig u. Krafft (A. **208**. 71) mit der Behauptung widersprochen worden, daſs dabei kein Lakton gebildet werde. Die VV. stellten zur erneuten Prüfung des Gegenstandes reine Terpenylsäure aus Terebinsäure enthaltender dar durch häufiges Schmelzen des Gemisches bei 80—90° u. Filtration von der gröſstenteils fest bleibenden Terebinsäure im Heiſswassertrichter. Die reine Terpenylsäure mit 1 Mol. W. hat F. 57—58°, die wasserfreie Säure schm. bei 88 bis 89°; das Barytsalz hat 2 Mol. W., von denen es das eine beim Trocknen über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur verliert, das andere bei Erwärmung auf 180° unter teilweiser Zers. Das Destillat der Terpenylsäure, dessen Menge mit der Temperatur variierte, wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert u. mit Ä. ausgeschüttelt. Aus dem Kalisalze der Terakrylsäure, welches in der wss. Schicht enthalten war, wurde die Terakrylsäure, $C_7H_{12}O_2$, F. 218°, u. aus dieser das Heptolakton, $C_6H_{12}<\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix}$ dargestellt; dasselbe hat nicht, wie früher angegeben, F. 202—204°, sondern F. 218°. Die äther. Schicht gab beim Schütteln mit wenig W. an dieses ein Öl ab, welches aus dem W. durch Kaliumcarbonat abgeschieden wird, in wss. Lsg. Fehling'sche Lsg. beim Erhitzen u. ammoniakalische Lsg. in der Kälte reduziert u. dessen bei 192 bis 195° sd. Fraktion wahrscheinlich die Zus. eines *Oxetons*, $C_{13}H_{24}O_2$ hat. Ein Lakton ist in der wss. Lsg. nicht enthalten, u. die frühere entgegengesetzte Angabe ist darauf zurückzuführen, daſs beim Schütteln der äther. Lsg. der neutralen Öle mit viel W. auch das darin wl. Lakton zum Teil in die wss. Lsg. überging. Ein solches ist aber in der äther. Lsg. enthalten u. ist identisch mit dem Heptolakton; daneben enthält die Lsg. noch ein bei 192—220° sd. Öl, dessen bei 200—210° sd. Fraktion die Zus. $C_{13}H_{24}O_2$ hat u. vielleicht ein Oxeton ist. Auſser den genannten Prodd. wurde auch die früher erwähnte sirupartige Säure durch Extraktion des Destillationsrückstandes der Terakrylsäure mit Ä. wieder erhalten. (Jpr. [2.] **42**. 385—99.) Bodl.

F. Krafft u. **E. Bourgeois**, *Über einige Sulfide des Naphtalins* (III. Mitt. über Naphtylsulfide). α-Bromnaphtalin mit dem Bleisalz des β-Naphtylsulfhydrates erwärmt, liefert *α-β-Dinaphtylsulfid*, analog entsteht aus α-Bromnaphtalin u. α-Thionaphtolbleibl. des α-α-Dinaphtylsulfid. Es muſs 3—4 Stdn. auf 230—240° erhitzt werden, die Ausbeute ist sehr gut. Die Reinigung geschah durch Dest. im Vakuum. Analog wurde erhalten aus α-Bromnaphtalin *Phenyl-α-naphtylsulfid*, $C_6H_5.S.C_{10}H_7$, Prismen aus verd. A., zwl. in k. A. u. Ä., aus β-Brombenzol, wenngleich weit schwieriger, das *Phenyl-β-naphtylsulfid*, $C_{16}H_{12}S$, Nadeln aus A., F. 51°, K_{14}. 224° (1 D. bis 110°). (B. **23**. 3045—49. 27/10. [14/10.] Heidelberg. Krafft's Lab.) Wagner.

C. Stöhr, *Über α-Pikolin und α-Isobutylenpyridin.* Aus der bei 128—133° sd. Fraktion des Pikolins des Teeröles wurde das reine *α-Pikolin* mit Hilfe seines Quecksilbersalzes dargestellt u. in das Platinsalz übergeführt. Dieses krystallisiert im reinen Zustande nicht mit 1 Mol. W., wie angegeben ist, sondern wasserfrei, u. zwar in groſsen Krystallen, die nach Haushofer monoklin sind (a : b : c 0,6636 : 1 : 0,9[illegible] β 72° 46′). Das aus der unreinen Base erhaltene Platinsalz hat 1 Mol. W. u. bildet Krystalle, die den von Ditscheiner gemessenen ähnlich sind; Krystallform monoklin a : b : c 0,9758 : 1 : 1,3270 β 76° 47′. F. des reinen Platinsalzes ist 195° unter Zers.; in W. ist es leichter l. als das β-Pikolinplatinsalz.

Mit Aceton tritt das β-Pikolin unter Austritt von W. zu *α-Isobutylenpyridin* zusammen: $C_5H_4N.CH_3 + OC<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = C_5H_4N.CH:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O$.

Dasselbe ist ein in W. sehr wenig l. Öl von schön blauer Fluoreszens, K. 200° und D_4° 0,9715, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Das Chlorhydrat hat F. 140—141°, das Platinsalz hat 2 Mol. W. u. schm. unter Zers. bei 163—164°, das Goldsalz, $C_9H_{11}N.HCl + AuCl_3$, hat F. 135—137° u. zers. sich sehr leicht sowohl in wss. Lsg. als trocken unter Ausscheidung von Gold. Das Quecksilbersalz, $C_9H_{11}N.HCl + 3HgCl_2$, hat F. 144—145°, das Pikrat F. 177°. (Jpr. [2.] **42**. 420—28. Kiel.) BODLÄNDER.

A. Heuser u. **C. Stöhr**, *Über methylierte Dipyridyle*. I. Durch Behandlung von reinstem α-Pikolin, K. 128°, mit Natrium bei gewöhnlicher Temperatur wurde *$\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyl* dargestellt. Das Reaktionsprod. wird allmählich in W. eingetragen; die Basen werden durch Kali abgeschieden, getrocknet und fraktioniert destilliert. Dabei geht zuerst NH_3 u. dann unverändertes Pikolin über, u. erst bei 303—305° das Dipyridyl. Dasselbe wird in A. gel. u. aus der alkoh. Lsg. durch Einleiten von HCl als Chlorhydrat gefällt u. so von Nebenprodd., die noch nicht näher untersucht sind, getrennt. Nach häufiger Umkrystallisation des Chlorhydrates u. der Base selbst wurde dieselbe rein erhalten von der Zus. $C_{12}H_{12}N_2 + 4H_2O$, F. 37—38°; über H_2SO_4 verliert die Base ihr Krystallw. vollständig u. schm. dann bei 84°. In k. W. ist sie leichter l. als in warmem, zeigt nur schwach alkal. Rk. und nur schwachen, nicht unangenehmen Geruch, der in keiner Weise an Pyridinbasen erinnert. Die Base ist sll. in A., wl. in Ä., ll. in Chlf. u. Bzl. Aus Lg läfst sie sich gut umkrystallisieren. Mit Jodmethyl giebt die Base ein Additionsprod., Ferrocyankalium giebt keinen Nd. Das Chlorhydrat hat die Formel: $C_{12}H_{12}N.2HCl$, das Pikrat schm. unter Zers. bei 240°, das Zinndoppelsalz hat F. 179—180°, das Platinsalz hat die Formel: $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$, das Goldsalz, F. 209—210°, die Formel: $C_{12}H_{12}N_2.2HCl + 2AuCl_3$, das Quecksilbersalz, F. 220°, $C_{12}H_{12}N_2.2HCl + 6HgCl_2$.

Bei der Oxydation des Dipyridyls durch Permanganat entsteht die bei 193° unter Abspaltung von CO_2 schm. *α-Methyldipyridyl-α-carbonsäure*, $C_{10}H_8N_2{<}^{CH_3}_{COOH} + 5H_2O$, welche mit Eisenvitriol eine rotgelbe Färbung giebt u. ll. in h., wl. in k. W. ist. Durch Erhitzung der Säure für sich oder besser mit Eg. entsteht *α-Methyldipyridyl*, $CH_3.C_5H_3N.C_5H_4N$; dasselbe hat F. 94° und scheint in W. leichter l. als das Dimethyldipyridyl zu sein. (Jpr. [2.] **42**. 429—40. Kiel.) BODLÄNDER.

C. Stöhr, *Über Strychnin*. Die empirische Zus. des Strychnins ist noch nicht über allen Zweifel sicher gestellt, so dafs es angezeigt erschien, dieselbe durch Analyse einiger Salze nochmals zu ermitteln; dieselben bestätigten die REGNAULT'sche Formel: $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Dargestellt wurden das *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl + 1^1/_2H_2O$, welches nach HAUSHOFER rhombisch krystallisiert (a : b : c 0,4841 : 1 : 0,4659), das *Platinsalz*, das *Bromhydrat* u. das *Jodhydrat* mit je einem Molekül W. F. des reinen Strychnins ist 269°; bei 260° färbt es sich dunkler und bildet bei 269° ohne Gasentwickelung eine dunkel braungelbe Fl. Bei der Dest. von Strychnin mit Kalk entstehen Wasserstoff, Äthylen, NH_3, Äthylamin, Skatol, β-Pikolin u. wahrscheinlich β-Äthylpyridin. Das *Äthylamin* wurde rein dargestellt und sein Platindoppelsalz analysiert; die Base gab die Isonitrilrk. u. die Senfölrk. Die von H. TRAUBE ausgeführte krystallographische Unters. des Platinsalzes ergab völlige Übereinstimmung mit den Messungen von SCHABUS u. von TOPSOE. Das *β-Pikolin*, welches in dem Destillationsprod. enthalten war, gab ein Platinsalz, das nach H. TRAUBE vollkommen identisch ist mit dem von GROTH untersuchten, von BAYER aus Akroleïnammoniak dargestellten Pikolinplatinsalz. Bei Oxydation der Base mit Permanganat entsteht nur Nikotinsäure, F. 227°. Von dem β-Pikolin unterschied sich nach den früheren Unters. des Vfs. (**87**. 1464) die Base nur durch eine Differenz im K. von 6°. Bei erneuter Darst. der Base aus dem Destillationsprod. von 1 kg Strychnin und sorgfältiger Reinigung wurde ein Prod. erhalten, das fast vollständig von 142—143°

destillierte. Die Base mischt sich in allen Verhältnissen mit W. unter merklicher Erwärmung. Eine Base von gleichem K. wurde auch aus Brucin erhalten, und es besteht also keine nennenswerte Differenz gegen K. der synthetischen Base. Dadurch sind die von LADENBURG (**90.** II. 699) aus der Annahme zweier isomerer β-Pikoline gezogenen Schlüsse widerlegt.

Bei Behandlung von Strychnin mit der 4—5 fachen Menge Phosphorpentachlorid entsteht Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3$; es ist unl. in W., l. sich mit roter Farbe in A. u. scheidet sich daraus mikrokrystallinisch ab, hat bitteren Geschmack, gibt mit H_2SO_4 u. Kaliumdichromat dieselbe Färbung wie Strychnin u. auch mit Salpeterschwefelsäure eine ähnliche Rk.; bei der Erhitzung zers. es sich, ohne zu schmelzen. Es bildet mit Säuren Salze, von denen das Chlorhydrat, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3.HCl$, das Platinsalz u. das Sulfat dargestellt wurden. Ein durch Behandlung des Strychnins mit mehr PCl_5 erhaltenes höheres Chlorierungsprod. hat keine basischen Eigenschaften mehr; es giebt die Chromatrk. ähnlich wie das Strychnin, die Salpeterschwefelsäurerk. giebt es nicht. In W. oder Säuren ist es unl., in A. swl., in Bzl. ll. Die Zus. steht zwischen der von Pentachlorstrychnin und Tetrachlorstrychnin, F. ist nicht konstant 224°, es liegt aber doch wahrscheinlich ein Gemisch vor. (Jpr. [2.] **42**. 399—415. Kiel.) BODLÄNDER.

L. Berend u. **C. Stöhr**, *Über Brucin.* Je 50 g Brucin wurden mit 150 g gelöschtem Kalk destilliert und die gesammelten Destillate von 2 kg Brucin wurden weiter verarbeitet. Bei der Dest. des mit HCl angesäuerten Prod. im Dampfstrom ging unter anderen *Skatol* über. Zur Trennung der Pyridinbasen von den Anilinbasen wurde die salzsaure Fl. alkalisch gemacht u. destilliert u. zu dem Destillat so viel Kali gefügt, bis die fl. Basen sich als Öl ausschieden; dieses wurde mit Ä. aufgenommen u. von der wss. Lsg. abgehoben; zu dieser wurde weiter Kali zugefügt u. destilliert; im Destillat war NH_3 u. *Methylamin* enthalten, dessen Platinsalz rein dargestellt wurde. Der äth. Lsg. wurden die Pyridinbasen durch Schütteln mit HCl entzogen u. die salzsaure Lsg. wurde zur Zerstörung von NH_3 u. Methylamin u. zur Entfernung von sekundären Pyridinbasen mit Natriumnitrit behandelt; dann wurde alkalisch gemacht u. destilliert, u. das im Destillat enthaltene Gemisch von Pikolin u. Lutidin wurde durch fraktionierte Dest. getrennt. Es gelang so, beide Basen rein darzustellen; das *β-Pikolin* hatte genau übereinstimmend mit der gleichen Base aus Strychnin K. 142—144° und D^0_4. 0,9756; das *Lutidin* geht bei 160—166° über und scheint β-Äthylpyridin zu sein. (Jpr. [2.] **42**. 415—20. Kiel.) BODLÄNDER.

F. W. Semmler, *Über indisches Geraniumöl.* II. *Oxydation des Geraniols.* Die bisher für die Alkoholnatur des Geraniols beigebrachten Beweise litten an dem Mangel, daſs krystallinische Derivate nicht erhalten wurden. Ein solches hat Vf. in der Natriumdisulfitverb. einer aus Geraniol durch Oxydation mit CrO_3 darstellbaren Verb. gewonnen, welche wahrscheinlich als Aldehyd des Geraniols, nicht als Keton zu betrachten ist. Dieser Körper $C_{10}H_{16}O$ wird später näher beschrieben werden. Ähnlich verhalten sich andere isomere, ätherische Öle, wie Coriander- u. Bergamottöl. Durch Oxydation der Verb. $C_{10}H_{18}O$ mit alkal. $KMnO_4$ erhielt Vf. mehratomige Alkohole, welche durchaus in die Reihe der Zuckerarten zu stellen sind, die aber noch nicht rein erhalten wurden. (B. **23**. 2965—68. 27/10. [1/10.] Greifswald. Univ.-Lab.) WAGNER.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot, *Vorkommen und Verschwinden der Trehalose in den Pilzen.* Nach Beobachtungen von MÜNTZ enthalten die Pilze in der Jugend keinen anderen krystallisierenden Zucker als Trehalose, während in späterer Zeit neben dieser noch

Mannit nachgewiesen werden kann. Vf. hat nun dieses Verhalten an einer bestimmten Spezies, dem Lactarius piperatus näher untersucht. Die Unters. wurde bereits 1886 begonnen, dauerte aber etwas lange, weil die Pilze nur einmal u. auf kurze Zeit im Jahre zu haben waren. Aus Pilzen, welche unmittelbar nach der Ernte verarbeitet wurden, liefsen sich pro kg 4,3 g Trehalose u. 1,4 g Mannit gewinnen. Diese nicht unbedeutende Ausbeute an Trehalose veranlafste den Vf., 35 kg Pilze auf einmal zu verarbeiten, die der Kürze wegen erst an der Luft, dann im Trockenofen getrocknet wurden. Zum Erstaunen des Vf's. gab indes diese Menge gar keine Trehalose, sondern nur 1,86 g Mannit pro Kilogramm. Bei Wiederholung dieses Versuches mit Pilzen derselben Ernte, von welchen der eine Teil sofort, der andere wieder nach dem Trocknen verarbeitet wurde, gab der ganz frisch verarbeitete Teil nur Trehalose, der andere Mannit. Die Trehalose verschwindet also während des Trocknens, aber nicht in direkter Folge des Austrocknens, sondern infolge eines Lebensvorganges. Ein Quantum Pilze wurde in zwei gleiche Teile geteilt u. der eine sofort, der andere erst nach 5 Stdn. extrahiert. Aus dem ersten Teil (2 kg) wurden 20 g Trehalose, aus dem zweiten 19 g Mannit ohne Trehalose erhalten. Vf. untersuchte daher weiter, ob Anwendung von Chlf. das Verschwinden der Trehalose nicht verhindere. 6 kg Pilze wurden in drei gleiche Teile geteilt, der erste, sofort verarbeitete Teil gab 15,25 g Trehalose, der zweite, welcher 16 Stdn. an der Luft liegen geblieben war, gab 13,95 g Mannit, der dritte, welcher 16 Stdn. lang in einem mit Chloroformdämpfen erfüllten Gefäfse gelegen hatte, zeigte dagegen die sonderbare Erscheinung einer Saftausschwitzung. Es wurden 452 ccm eines braunen Saftes gesammelt, während die Pilze ebenfalls dunkelbraun wurden. Aus dem Safte u. den Pilzen konnten 14,55 g Trehalose nebst einigen Dezigrammen Mannit gewonnen werden. Das Chlf. verzögert also die Umwandlung der Trehalose thatsächlich. (Cr. **111.** 534—36. [13/10.*].)

SACHSSE.

Georges Curtel, *Physiologische Untersuchungen über Blütenhüllen.* Die Blüte besitzt energisches Respirations- u. Transpirationsvermögen, welches im allgemeinen stärker ist, als das der Blätter derselben Pflanze, wenigstens in der Dunkelheit oder im wenig intensiven diffusen Lichte. Die Assimilation der (grün gefärbten) Blütenhüllen ist im allgemeinen schwach u. wird versteckt oder wenigstens vermindert durch die viel stärkere Respiration. Das Verhältnis zwischen der ausgeatmeten CO_2 u. dem eingeatmeten O ist immer schwach u. geringer als die Einheit. Es findet also in der Blütenhülle eine lebhafte Oxydation statt, deren Resultat wahrscheinlich die Entstehung von der Frucht notwendigen Oxydationsprodukten u. die Bildung von Farbstoffen auf Kosten des Tannins u. des Chlorophylls ist. (Cr. **111.** 539 bis 541. [13/10.*].)

SACHSSE.

A. F. W. Schimper, *Assimilation der Mineralsalze durch die grüne Pflanze.* Die Nährsalze werden meist nicht direkt nach den Orten des Verbrauches geführt, sondern meist mehr oder weniger lange in bestimmten Geweben aufgespeichert. Im Samen werden kaum anorganische Salze gespeichert, indem die reichlich darin vorkommenden Phosphate von Kalk, Kali u. Magnesia mit organischen Bestandteilen in lockerer Verb. stehen. In den Rhizomen sind dagegen die Mineralstoffe zum gröfsten Teile in anorganischen Verbb. aufgespeichert, ähnliches gilt für das Holz unserer Bäume u. Sträucher. Bei der Keimung der Samen werden die organischen Verbb., in welchen die Phosphate verborgen waren, gespalten, so dafs die Phosphate in Keimpflanzen auch in frischen Geweben nachweisbar werden. Die Vegetationspunkte u. das grüne Parenchym der Blätter (Mesophyll) enthalten keine anorganischen Phosphorsalze, aber reichlich Phosphorsäure in organischer Verb., u. stellen daher Endziele der Wanderung, Bildungsstätten phosphorsäurehaltiger organischer Verbb. dar. In der erwachsenen Pflanze dienen dieselben Gewebe wie in der Keimpflanze zur Leitung der Mineralsalze. Das Blattmesophyll u. die Holzteile der Gefäfsbündel

enthalten unter gewöhnlichen Umständen meist weder Nitrate, noch anorganische Phosphate, noch Sulfate in nachweisbaren Mengen, Chloride wurden dagegen im Blattmesophyll häufig gefunden. Ausnahmslos frei von Mineralsalzen sind die Bildungsgewebe der Vegetationspunkte, die Pollenkörner, Ovula, Sieb- u. Milchröhren, Sekretbehälter; die hier vorkommenden Metallbasen befinden sich in organischer Verb., sind assimiliert.

Wie Vf. in einer früheren Arbeit (**88.** 448) gezeigt hat, kann das Kalkoxalat in der Pflanze unter verschiedenen Bedingungen entstehen. Da dasselbe in Krystallform auftritt, so muſs es in dem Medium, wo es entsteht, gelöst sein. Eine Wanderung des Kalkoxalates im Blatte muſs stattfinden, da das Salz sonst nicht in Krystallen, sondern als feinster, amorpher Staub auftreten würde. Die Krystallzellen sind wahrscheinlich nur Speicherorgane für das in grünen Zellen gebildete Salz. Damit das Kalkoxalat sich in den Krystallzellen anhäuft, braucht es in denselben nur noch weniger löslich zu sein, als im grünen Blattparenchym. Das osmotische Gleichgewicht wird dann fortwährend zu Gunsten der Krystallzellen gestört. In denjenigen Pflanzen, welche kein sekundäres Kalkoxalat ausscheiden, werden im Zusammenhange mit den gleichen Prozessen andere organische Kalkverbb., wie Malate u. Tartrate, erzeugt, auch Ca-Carbonat scheint als Ersatz des Oxalates erzeugt zu werden.

Die mikrochemische Unters. hat gezeigt, daſs Kali u. Magnesia in jeder Zelle gelöst vorkommen, namentlich in den Meristemen, während der Kalk dem Zellinhalte bestimmter Gewebskomplexe ganz fehlt, vorzüglich dem der Meristeme. Der Kalk scheint daher für die wichtigsten Vorgänge des Stoffwechsels entbehrlich. Die Unentbehrlichkeit des Kalks für das Ganze beruht nach dem Vf. darauf, daſs beim Mangel desselben die im Stoffwechsel entstehende Oxalsäure an Kali gebunden bleibt, u. daſs eine Anhäufung von Kalioxalaten giftig wirkt. Da, wo keine Oxalsäure gebildet wird, werden nach dem Vf. andere organische Kalisalze in schädlicher Weise angehäuft. Die Entstehungsweise der organ. Kali- u. Kalksalze ist nach dem Vf. folgende: Die Mineralsäuren werden in Form von Kalisalzen assimiliert, unter Abspaltung von Kali. Als Nebenprod. bei der Bild. der Eiweiſsstoffe wird eine organische Säure, sehr häufig Oxalsäure, erzeugt. Diese wird, an das bei der Assimilation frei gewordene Kali gebunden, ausgeschieden. Das organische Kalisalz tritt in Wechselwirk. mit einem anorganische Säure herbeiführenden Kalksalze, es wird ein organisches Kalksalz gebildet, während das Kali, an anorganische Säure gebunden, in den Stoffwechsel zurücktritt.

In seiner früheren Arbeit (**88.** 448) hatte Vf. angenommen, daſs die Nitrate in grünen Zellen, speziell im Mesophyll der Blätter, in groſser Menge verarbeitet werden. FRANK kam dagegen zu dem Ergebnisse, daſs das Mesophyll an der Assimilation der Salpetersäure keinen Anteil nimmt. Dieses Resultat erklärt sich Vf. durch die Mangelhaftigkeit der von FRANK benutzten Methode (Rk. mit Diphenylamin). Die Assimilation der Salpetersäure u. auch der Schwefelsäure ist nach dem Vf. an die Thätigkeit des Chlorophylls gebunden, während die Assimilation der Phosphorsäure (welche der Mitwirkung eines reduzierenden Organes nicht bedarf) auch auſserhalb der grünen Organe u. unabhängig vom Lichte stattfindet. Aus den Blättern wird ein Strom von Assimilaten abgeleitet, der nicht bloſs aus Kohlehydraten, sondern auch aus organischen Stickstoff-, Schwefel-, Phosphorsäure-, Kali- u. wahrscheinlich auch Magnesiaverbb. besteht. (NRd. **5.** 549—51. 25/10.) SACHSE.

Fr. Moritz, *Die Kupferoxyd reduzierenden Substanzen des Harns.* Anstatt der FEHLING'schen Lsg. benutzte Vf. für die Zuckerbestimmung im diabetischen Harn eine durch überschüssiges Ammoniak alkal. gemachte Cu-Lsg., deren Benutzung die Titrierung allerdings zu einer höchst umständlichen Operation macht. In der Norm reduziert der Gesamtharn eines Tages wie eine 0,1—0,22%ige, im Mittel 0,17%ige Traubenzuckerlsg. Bei konzentrierteren Harnportionen wurde eine Reduktion bis zu

0,36% beobachtet. Die Gesamtausscheidung eines Tages schwankte bei jungen, kräftigen Männern zwischen 2,9—4,1 g, nur bei einem 13jährigen Knaben 1,26 g u. bei einer älteren Frau 2,2 g, läuft also der Größe des Gesamtstoffwechsels ziemlich parallel. Bei gemischter Kost wird sie besonders durch reichlichere Eiweißzufuhr gesteigert, andererseits sinkt sie im Hunger ab. Bei gleichmäßiger Ernährung besteht bei demselben Individuum in der Ausscheidung verschiedener Tagesabschnitte, sowie verschiedener Tage annähernde Konstanz. Die Ausscheidung der reduzierenden Substanz zum Harnstickstoff verhält sich im Mittel wie 1 : 5. Harnsäure u. Kreatinin haben einen sehr großen Anteil an der Gesamtreduktion des Harns, durchschnittlich ist die Hälfte des Reduktionswertes auf dieselben zurückzuführen. Pathologische Harne, insbesondere die typischen Fieberharne, reduzieren durchschnittlich stärker, als normale, im Maximum 0,47% Traubenzucker entsprechend. Doch bewegt sich die absolute Tagesausscheidung meist in den normalen Grenzen. Nur das Fieber kann eine erhöhte Gesamtausscheidung reduzierender Substanzen zur Folge haben.

Aus größeren Mengen Harn gesunder Männer konnte mit Phenylhydrazin Phenylglykosazon dargestellt werden, so daß man aus diesem Befunde zu dem Schlusse berechtigt ist, der normale Harn enthalte Spuren von Traubenzucker. Zum Nachweise kleiner Zuckermengen, etwa 0,1%, ist nach dem Vf. nur die Gärungsprobe beweisend. Nach reichlichem Genusse von Fruchteis u. Champagner fand Vf. unter acht Individuen bei drei einen positiven Ausfall der Gärungsprobe in dem zwischen der zweiten u. vierten Stunde danach entleerten Harn, doch ging die Glykosurie rasch vorüber. (Deutsches Arch. f. klin. Med. **46**. 217; Cm. 1890. 755—56. 18/10.) SACHSSE.

P. Lindner, *Jörgensens Aufsatz über Sarcina.* In diesem Aufsatze (ABH. 1890. Nr. 115) hat JÖRGENSEN ausgesprochen, daß man allseitig, bis auf die Ausnahme von LINDNER darüber einig sei, daß noch jetzt für die Möglichkeit der Erzeugung von Krankheiten im Lagerbier durch Kugelbakterien jeglicher Beweis fehle, daß aber die Verss. LINDNER's nicht dazu geeignet seien, sichere Beweise abzugeben, weil das Entscheidende, nämlich der Versuch in der Praxis fehle. Vf. weist dem gegenüber darauf hin, daß außer ihm und vor ihm noch andere Forscher die Sarcinakrankheit der untergärigen Biere gekannt und behauptet haben, deren Angaben JÖRGENSEN doch unmöglich übersehen haben könne. Vf. hebt ferner hervor, daß es der Impfversuche mit Sarcina in der Praxis nicht erst bedürfe, um sich der schädlichen Wirkungen derselben auf das Bier zu vergewissern. Wenn man ein trübes Bier unter die Hände bekommt, das unter dem Mikroskope fast nichts weiter enthält als Sarcinazellen, dann ist die Sarcinafrage hinsichtlich der Biertrübung schon entschieden. Vf. bringt in dieser Beziehung eine Reihe von Beobachtungen, aus welchen er den Schluß zieht, daß die Sarcina in der That ein gefährlicher Feind des Bieres ist. Sich darauf zu verlassen, daß die Sarcina in manchen Fällen ungefährlich bleibt, wie z. B. in den von PETERSEN und JÖRGENSEN beobachteten, ist eine sehr gefährliche Sache, zumal wir noch wenig über die eigentlichen Ursachen der wechselvollen Erscheinungen bei dem Auftreten der Sarcina im Biere unterrichtet sind. (WBr. **7**. 1040—43. 10/10.) SACHSSE.

M. Abelmann, *Ausnutzung der Nahrungsstoffe.* An Hunden, denen MINKOWSKI das Pankreas total oder bis auf einen kleinen Rest exstirpiert hatte, fand Vf. unter MINKOWSKI's Leitung, daß bei pankreaslosen Tieren vom N des Eiweißes (in Form von Fleisch, Fleisch u. Brot, Milch zu 7—24 g N = 45—133 g Eiweiß pro Tag gegeben) 44% zur Resorption gelangen, und bei Hunden, bei denen noch ein kleines Stück der Drüse erhalten war, zu 40—83, im Mittel zu 54%. Die niedrigsten Werte fallen zugleich mit solchen schlechtester Fettresorption zusammen. Gleichzeitige Verfütterung von frischem Pankreas hob die N-Resorption auf 74—78%. Von

Amylaceen, die mit der Milch u. dem Brote zu 151—176 g pro Tag gegeben wurden, wurden bei pankreaslosen 57—71% nach partieller Pankreasexstirpation 77—78% ausgenutzt. Von in Form von Butter, Lipanin oder Olivenöl zu 36—78 g pro Tag eingegebenem Fette erschien bei pankreaslosen Tieren das gesamte Fett im Kote wieder, gleichzeitige Verabreichung von frischem Pankreas bewirkte, daſs 48—73% ausgenutzt wurden, auch von gefütterten Seifen betrug die Ausnutzung nur 2—4%. Nach partieller Pankreasexstirpation wurden dagegen die genannten Fette zu 25 bis 59% resorbiert. Nur bei Milchfütterung wurde das Fett bei pankreaslosen Hunden zu 28—53% und bei Tieren mit einem Rest von Pankreas zu 65—80% ausgenutzt. Daraus geht hervor, daſs alle Fette, mit Ausnahme derjenigen der Milch, unbedingt einer Einw. des Bauchspeichels bedürfen, um resorbierbar zu werden. Die mit dem Kote ausgestoſsenen Fette waren trotz fehlender Pankreas zum gröſsten Teil gespalten, zumeist in Form freier Fettsäuren, zum kleineren Teil in Form von Seifen. (Diss. Dorpat 1890; Cm. 1890. 737. 11/10.) SACHSSE.

O. Minkowski, *Fettresorption.* Aus den Resultaten von ABELMANN (s. vorst. Ref.) schlieſst Verf., daſs in der Norm die Fette nicht in Form von Seifen zur Resorption gelangen, denn zur Bildung solcher war bei der nachgewiesenen Spaltung der Fette im Darm u. der Ggw. alkal. Darmsekrete reichlich Gelegenheit. Auch die Anschauung, daſs nur ein Teil des Fettes verseift und durch die Seifenlösung das übrige Fett fein emulgiert u. als Fettemulsion resorbiert wird, ist unwahrscheinlich, denn auch hierzu war bei pankreaslosen Hunden reichlich Gelegenheit, ohne daſs es zu einer Fettresorption kam. Vielmehr muſs man eine Einw. des Pankreassaftes auf die Thätigkeit der resorbierenden Darmepithelien annehmen. Dagegen aber spricht wiederum die Erfahrung, daſs die in Form der Milch zugeführten Fette auch nach der Pankreasexstirpation noch relativ gut resorbiert werden. Worauf die besondere Wirkung des Pankreas, resp. die besonderen Eigenschaften der Milch, die Fettresorption anlangend, beruhen, bleibt dunkel. (Berliner klin. Wochenschr. 1890. Nr. 15; Cm. 1890. 738. 11/10.) SACHSSE.

R. v. Jaksch, *Salzsäuresekretion des verdauenden Magens.* Die Menge HCl, welche der Magen nach Aufnahme von Nahrung produziert, erreicht ihr Maximum nach 1—3 Stunden. Dieselbe nimmt nicht konstant zu, sondern zeigt häufig Intermittenzen nach verschieden langer Zeit. Am raschesten ist die Salzsäuresekretion nach Fleischnahrung, am langsamsten nach reiner Kohlehydratnahrung. Die Milch nimmt in dieser Beziehung eine Mittelstellung ein. Die gröſsten absoluten Werte wurden beobachtet nach Einnahme von Milch (0,1615 g HCl in 100 ccm Magensaft), etwas geringer nach Fleischnahrung (0,1563), die geringste nach reiner Kohlehydratnahrung (0,1102). Die Verdauung ist am raschesten vollendet nach Fleischnahrung in geringen Mengen, weniger rasch nach Kohlehydratnahrung, am langsamsten nach Milchnahrung. Verss. über die Mengen der von dem Magen des kranken Kindes unter wechselnden Verhältnissen sezernierten Salzsäure ergaben folgendes Resultat: Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Menge der HCl, welche eine Stunde nach Einführung N-haltiger Nahrung produziert wird, abhängig vom Alter und Gewicht des Kindes, indem dieselbe mit dem Gewichte des Kindes zunimmt. Beim erkrankten Kinde ist die Menge der erzeugten HCl äuſserst verschieden groſs. Im allgemeinen nimmt sie bedeutender ab bei katarrhalischen Erkrankungen des Magens, Darmes bei Dyspepsien etc. Giebt man den Kindern Substanzen ohne Nährwert, z. B. dünnen Thee u. Saccharin, so kann man auch dann in 78% der Fälle freie HCl nachweisen, doch sind deren absolute Mengen um vieles geringer, als bei Einführung ernährender Substanzen. Unter Umständen fehlte bei diesen Verss. die freie HCl auch bei ganz gesunden Kindern. (Ztschr. f. klin. Mediz. **17**. 383; Cm. 1890. 744. 11/10.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Schottelius, *Vergleichende Untersuchungen über die desinfizierende Wirkung einiger Teerprodukte.* Seine Verss. stellte Vf. mit Bouillon an, welche mit Typhus-Cholerabacillen u. mit faulendem Milzbrandblute geimpft u. mit je 0,1—1% zweier Lysolpräparate versetzt wurde. Bereits 0,33% Lysolgehalt genügte, um bei Typhus u. Cholera in 20 Min. die in grofser Menge (im ccm 2—4 Mill.) vorhandenen lebensfähigen Keime zu töten. Weniger intensiv war die Wirk. beim Milzbrandblute. Wahrscheinlich müssen Bakterien vorhanden gewesen sein, welche der Einwirkung des Desinfiziens in der angewandten Konzentration widerstanden. (Sporen? D. Ref.). Immerhin war die Wirkung eine unverkennbare, denn die zahllosen Keime waren durch das Lysol auf 3—400 im ccm vermindert. Der Staphylococc. pyogen. aureus ging schon zu grunde, wenn 5 ccm einer 1,5% ig. Lysollsg. zu 20 ccm einer infizierten Bouillon hinzugesetzt waren u. 20 Min. lang einwirkten; bei dieser Menge blieben Typhusbacillen noch unbeeinflufst u. wurden erst durch eine 5%ige Lysollsg. zerstört. Dieselbe Wirk. trat für den Staphylococcus bei Kreolin erst in 5%iger Lsg., u. bei Carbolsäure erst in 10%iger Lsg. ein. Weitere Versuchsreihen lehrten, dafs die Carbolsäure keinen Einfluſs auf das Wachstum der Spaltpilze hatte (?), die Wirk. des Kreolins äufserte sich mindestens in einer deutlichen Wachstumshemmung, bei einigen Spaltpilzen sogar in einer Vernichtung aller entwickelungsfähigen Keime, bei dem Lysol dagegen blieb für alle zur Unters. herangezogenen Bakterienarten das Wachstum völlig aus. Das Gesamtergebnis wird schliefslich dahin zusammengefafst, dafs wir in dem Lysol ein neues, äufserst wirksames Desinfektionsmittel besitzen, das den bekannteren der aus den schweren Teerölen stammenden Desinfizientien, spez. der Carbolsäure u. dem Kreolin an antimykotischer Kraft überlegen ist. Gegenüber dem Kreolin, dessen ungleichartige Zus., trotz seines zweifellos vorzüglichen Desinfektionsvermögens, auch aus der Verschiedenheit der bakteriologischen Untersuchungsresultate hervorgeht, hat das Lysol überdies noch den Vorzug einer in beliebiger Konz. klar l., gleichartig zusammengesetzten Fl. (MMW. 1890. Nr. 20; D. **278**. 78—83.)
PROSKAUER.

C. Engler, *Bemerkungen zu vorstehendem Berichte* (vgl. auch **90**. II. 526.) Vf. macht darauf aufmerksam, dafs bereits H. HAGER (PCH. 1884. 290) ein von der chem. Fabrik Eisenbüttel in Braunschweig fabriziertes, in W. l. *Sapocarbol* beschrieben hat. Einige von SCHENKEL dem Vf. übersandte Präparate (Sapocarbol 00 u. I) ergaben 44—47% Phenole, ungereinigt, stimmen also im wesentlichen mit dem Lysol überein. Ob ihre Herstellungsart dieselbe ist, weifs Vf. nicht anzugeben. (D. **278**. 83.)
PROSKAUER.

H. Schreib, *Ein Gutachten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.* Vf. bemängelt das von RENK (**89**. II. 95) abgegebene Gutachten über die Verunreinigung der Werre bei Herford durch die Abwässer der H'schen Stärkefabrik in Salzuflen, indem er nachzuweisen sucht, dafs das von der genannten Behörde zu Ungunsten der Fabrik abgegebene Urteil durch falsche Mitteilungen aus Herford hervorgerufen ist, u. dafs auch die aus den Unterss. abgeleiteten Schlufsfolgerungen weder mit den von der Kommission des Gesundheitsamtes bei der Lokalbesichtigung gemachten Beobachtungen, noch mit den herrschenden Verhältnissen in Übereinstimmung stehen. (ZAng. 1890. 191—92; 255—57.)
PROSKAUER.

Renk, *Das Gutachten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, betr. die Verunreinigung der Werre.* Berichtigung (vergl. vorsteh. Referat.) Den Auseinandersetzungen SCHREIB's gegenüber hält Vf. seine im Gutachten geltend gemachten Ansichten nach jeder Richtung hin aufrecht. Die Abwässer der H'schen Stärkefabrik in Salzuflen waren

schon lange, noch bevor die Angelegenheit dem K. Gesundheitsamte zur Beurteilung vorgelegt worden war, durch zahlreiche Gutachten und Berichte erfahrener Experten u. von Regierungskommissionen als die Ursache der in Herford aufgetretenen Mifsstände angesehen worden. Das Gesundheitsamt hatte die Aufgabe, nicht nur über diese Frage sich zu äufsern, sondern auch eine Untersuchung des gegenwärtigen Zustandes der Werre vorzunehmen u. zu erörtern, ob u. in welchem Umfange die Stauanlagen in Herford zu einer Steigerung der Übelstände mit beitragen, u. endlich Mafsregeln zur Abhilfe in Vorschlag zu bringen. Dieser Aufgabe ist seitens des Amtes in vollem Mafse entsprochen worden. Die Lokalbesichtigungen ergaben, dafs die Reinigungsanlage für die Abwässer eine mangelhafte war, u. einzelne Teile, so die Rieselfelder, Gradierwerke, Lüftungsanlagen etc. ihren Zweck nicht erfüllten. (ZAng. 1890. 620—22. 15/10. Halle.) PROSKAUER.

H. Schreib, *Zur Reinigung von Abwasser.* Die in der Stärkefabrik Salzufen eingeführte Berieselung (**90**. I. 867) hat sich vorzüglich bewährt. Es kommen 600 000 cbm Abwasser zur Berieselung auf 48 ha, hauptsächlich Wiesen, u. weitere 30 ha werden noch angeschlossen. Der Gehalt des täglichen Rieselwassers, 2000 cbm, an Stickstoff ist 80 kg, an Phosphorsäure 40 kg u. an Kali 30 kg u. hat einen Wert von 134 Mk. Das Gras gedeiht überaus gut, und sein Gehalt an Rohproteïn ist im Durchschnitt 18%, während er bei den unberieselten Wiesen derselben Gegend nur 11,8% beträgt. Das Gras wird viermal jährlich zur Heuwerbung geschnitten. Von dem zugeführten Stickstoff gelangen über 80% in das Heu. Die tägliche Rieselhöhe ist bis jetzt 3,4 mm u. wird in Zukunft 3,9 mm sein, während sie auf den Berliner Rieselfeldern 3,8 mm beträgt. (ZAng. 1890. 542—45.) BODLÄNDER.

Frosch u. Clarenbach, *Über das Verhalten des Wasserdampfes im Desinfektionsapparate.* Die von den Vff. angestellten Verss. führten zu folgender, für die Praxis der Dampfinfektion wichtigen Nutzanwendung: Die Form u. Gröfse der Desinfektionskammer ist auf die absol. Eindringungsdauer des Dampfes ohne Einfluſs. Die Temperaturverteilung im Desinfektionsraume findet in allen Apparaten sowohl bei gespanntem wie ungespanntem Dampfe durchaus gleichmäfsig statt. Sogen. tote Ecken können nicht entstehen, sobald der Dampf in horizontaler Richtung nach jedem Punkte der Kammer hin gelangen kann. Das Dampfquantum, resp. die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes hat nur Bedeutung für die Füllungsdauer. Nach beendeter Dampffüllung würde daher die weitere Dampfzuströmung verringert werden können, immer aber mufs dieselbe noch so reichlich sein, dafs mindestens stetig die durch Kondensation verbrauchte Dampfmenge wieder ersetzt wird. Diese Kondensationsmenge bildet (abgesehen von etwa direkt abströmendem Dampfe) den weitaus gröfsten Teil der total verbrauchten Dampfmenge. Im Interesse eines ökonomischen Betriebes ist dieser Kondensationsverlust durch Umhüllung der Desinfektionskammer mit einem guten Wärmeschutzmantel möglichst herabzuziehen. Die Strömungsrichtung des Dampfes von oben nach unten kürzt die Eindringungsdauer desselben wesentlich ab. Es empfiehlt sich daher, den Dampf stets oben in die Desinfektionskammer ein- u. unten am tiefsten Punkte abzuleiten. Die Temperatur des Dampfes müfste an diesem Punkte, resp. im Abströmungsrohre gemessen werden, da erst dann die Kammer gänzlich entlüftet u. mit Dampf gefüllt ist, wenn im Abströmungsrohre 100° C. erreicht sind. Ebenso sind die zur Kontrolle der Desinfektion einzulegenden Maximumthermometer nicht in die Mitte der Objekte, sondern nach den tiefsten Punkten hin zu legen, weil hier die Temp. von 100° C. am spätesten erreicht wird. Die Auffüllung der Kammer mit Dampf wird im allgemeinen bei der geringen spez. Wärme der in der Praxis in der Regel vorkommenden Objekte ohne Einfluſs auf die Eindringungsdauer sein. Es ist daher rationell, die Kammer immer möglichst vollkommen anzufüllen, u. umgekehrt; es empfiehlt sich, bei Desinfektionsanstalten mit stark wechselnder Inanspruchnahme Apparate verschiedener Gröfse vorzusehen, um auch bei geringem

Quantum von Desinfektionsobjekten die Kammer komplett füllen zu können. Durch Spannung des Dampfes wird die absolute Desinfektionstemperatur von 100° früher als bei ungespanntem Dampfe erreicht, u. zwar genügt hierfür ein geringer Überdruck von $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ Atm. Für Apparate, in denen besonders voluminöse Objekte durchdämpft werden sollen, ist daher die Anwendung dieses geringen Überdruckes zweckmäfsig, hingegen verdient für kleinere oder leicht zu durchdringende Gegenstände, wie Verbandstoffe, einzelne Kleidungsstücke etc. der gänzlich ungespannte Dampf mit Rücksicht auf die leichtere u. absolut gefahrlose Bedienung, sowie billigere Beschaffung u. Unterhaltung den Vorzug. Jedenfalls ist bei den mit Druck arbeitenden Apparaten besonderes Gewicht auf sachgemäfse Konstruktion u. solideste Ausführung zu legen. Selbst bei geringem Drucke ist eine gewisse Explosionsgefahr nicht ausgeschlossen, welche letztere sich mit der Länge des Gebrauches infolge Abrostens der Eisenwandungen erhöht. Die Verwendung von minimalen Wandstärken, die thatsächlich nur in völlig intaktem Zustande dem Dampfdrucke widerstehen können, ist entschieden zu verwerfen. Der Hinweis auf Apparate, welche trotz geringerer Wandstärke u. höherem Dampfdrucke längere Zeit hindurch keine Defekte gezeigt haben, ist nicht von Belang, so lange nicht gleichzeitig angegeben, wie häufig diese Apparate während gedachter Zeit in Benutzung genommen sind. Die Erfahrung bei den täglich in Betrieb befindlichen öffentlichen Desinfektionsapparaten verschiedener Systeme lehrt die Notwendigkeit solidester Arbeit u. kräftigen Materiales, worauf im allgemeinen Interesse ausdrücklich hinzuweisen ist. (ZH. **9**. 183—217. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Niederstadt, *Fälschungen in Deutschland. Thee.* Sogenannter „Tip top Tablet Tea", gepreſstes Theepulver, aus London eingeführt, war verunreinigt und ergab folgende Zahlen: 1. 6,75% Asche, darin 0,50% NaCl und 22,5% Extrakt; 2. 6,47% Asche, darin 0,40% NaCl und 31,2% Extrakt; 3. 6,44% Asche, darin 0,30% NaCl und 28,92% Extrakt. Verf. verlangt, daſs derartiger Thee als Abfallprod. deklariert werde. *Butter* war mit mehr als 50% Margarine verfälscht, galizische Proben waren wegen Rancidität u. künstlicher Färbung zu beanstanden. *Bier*, das sich innerhalb von acht Tagen trübte, war mit Malzextrakt u. fremden Farbstoffen versetzt worden. (RFa. **4**. 39. Hamburg.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Fälschungen in Österreich. Kognak* entsprach in vielen Fällen nicht den Anforderungen der Pharmakopöe (D. 0,920—0,925 u. 45—50% A.; neutrale Rk.). Vf. hält letztere für zu scharf, da sich beim Lagern W. u. A. verflüchtigen und Kognak stets geringe Mengen flüchtiger Säuren enthält. *Rumessenz* enthielt auſser A. Essigäther u. Zimmtöl; auſserdem fanden sich 0,84% flüchtige Essigsäure. Kognak für Diabetiker; „La Croix rouge" ergab D. 0,9428, 46,07 Vol.-% A. (38,88 Gew.-% A.), 0,037% flüchtige Säuren, 0,1324% Extrakt und 0,048% Asche. *Brot.* Eine Probe enthielt Pb, eine andere war infolge Verwendung unreinen Mehles blau gefärbt. *Butter und Rindsfett* waren mit Margarine verfälscht; eine Probe enthielt Metallteilchen von der Buttermaschine her. Rindsfett enthielt Cerealienstärke u. Wasser. Kokosbutter war wegen verdorbenen Zustandes zu beanstanden. *Essig.* Weinessig enthielt NaCl und war mit Essig verschnitten; eine Probe war Zn-haltig. *Farbstoffe.* Safranfarbe bestand aus Dinitrokresol, Ocker war As-haltig. *Fleisch- u. Wurstwaren.* Schweinefleisch zeigte Maden, Würste Schimmelpilze. *Eingemachte Früchte.* Nüsse waren an der Spalte der Schale mit Schwefelblumen imprägniert. *Fruchtsäfte.* Himbeersirup war mit Teerfarbstoff gefärbt. *Kindermehl.* Ermittelt wurden Taumellolchsamen, Mutterkorn, Taraxacum etc. u. erdige Beimengungen. Gefärbtes *Papier* wies Cu, Pb und Zn auf. *Gewürze.* Pfeffer war mit Hirse u. Mehl, Zimmt mit Matta, Weizen- u. Maismehl verfälscht. *Kaffee.* Als Verfälschungsmittel dienten Cannasamen, bei Feigenkaffee zerkleinerte Rüben. „Familienkaffee" ergab 10,12% W., 5,356% Asche (darin 0,68% NaCl), 9,86% Fett, 7,63% Zucker, 0,812% Kaffeïn,

46,66% l., 53,34% unl. in W. Neben Kaffee war Cichorie nachweisbar. *Küchengeräte.* Eine Pb- und eine Boraxemail waren schlecht. *Mehl.* Weizenmehl bestand lediglich aus Gerstenmehl; andere enthielten fremde Samen, Rost, Holzteilchen, Pilze oder Leguminosenmehl; auch Pb wurde nachgewiesen. Wegen Gehaltes an freier Milchsäure und aufgeblähter Stärkekörner oder wegen Ggw. von Mehl aus ausgewachsenem Getreide waren Mehle als nicht backfähige zurückzuweisen. (Forts. folgt.) (RTa. 4. 40—41. Wien. Lab. d. Ap.-Ver.) HEFELMANN.

Chr. Jürgensen, *Fälschungen in Dänemark. Abgerahmte Milch* enthielt im Durchschnitt 9½% Trockensubstanz u. 0,4% Fett. *Weizenmehl* war mit Kalk verfälscht, *Kakaopulver* mit Sagostärke, *Schokolade* desgleichen. *Schweinefett.* Alle amerikanischen Provenienzen enthielten Olivenöl, einige Dänische ebenfalls pflanzliche Öle. *Kindermehl* bestand aus Erbsenmehl und etwas Kakao. *Getrocknete Erbsen* waren von Insektenlarven angefressen. *Spargelkonserven* ergaben einen Sn-Gehalt von 17—48 mg pro ½ kg. *Gewürze.* Schwarzer Pfeffer bestand aus wenig Pfefferpulver und NaCl. *Erbsenfarbe* erwies sich als ein Gemisch von Indigo und einem gelben organischen Farbstoffe. *Stanniol.* Nur Spuren Pb, Cu, Sb. *Fleisch und Fleischwaren* wurden vielfach wegen beginnender oder fortgeschrittener Verwesung beanstandet, *Milch* wegen Verdünnung mit W. Vf. fordert einen Mindestgehalt von 3% Fett und 12% Trockensubstanz für Vollmilch, registriert jedoch einen Fall, wo Vollmilch von schlecht gefütterten Kühen nur 2,68% Fett und 11,35% Trockensubstanz zeigte. (RTa. 4. 41—44. Kopenhagen. Lab. von Prof. STEIN.) HEFELM.

Analytische Chemie.

C. Scheibler, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Zuckerlösungen bei beliebigen Wärmegraden und deren Reduktion auf die Normaltemperatur von +15° C.* Im Anschlusse an die auf Anregung der Normalaichungskommission vom Vf. entworfene Tabelle über die D. D. der Auflösungen des Rohrzuckers in W. bei 15° hat Vf. eine neue Tabelle ausgearbeitet, aus welcher man das wirkliche D. einer Zuckerlsg. für die Normaltemperatur ohne weitere Rechnung ersehen kann, wenn die Bestimmung selbst bei einer anderen beliebigen Temperatur ausgeführt worden war. Als Grundlage für die Entwerfung dieser zweiten Tabelle diente, wie bei derjenigen der ersten, die ausführliche Arbeit GERLACH's. Die von letzterem gegebene Tabelle enthält die für Benutzung gläserner Skalenaräometer gültigen D. D. der Zuckerlsgg. für Temperaturen zwischen 0 u. 100° in Intervallen von 5 zu 5° u. für Zuckerlsgg. von 0 bis 75° in Abständen von 5 zu 5 Gewichtsproz. Die sämtlichen Bestimmungen sind jedoch auf W. von +17,5° als Einheit bezogen. GERLACH hatte auf Grund seiner Fundamentalbestimmungen sogen. Saccharometer mit Prozentthermometer konstruiert, welche nicht Wärmegrade anzeigten, sondern die diesen Graden entsprechenden Zuckerprozente, welche, über oder unter +17,5° liegend, resp. der Skalenablesung zu- oder abzuzählen sind. Da diese Apparate keine umfassend zutreffende, sondern, wie STAMMER u. der Vf. früher gezeigt haben, nur eine mittlere Richtigkeit für solche Zuckerlsgg. besitzen, deren Gehalte in nicht zu grofsen Abständen voneinander liegen, so haben sich die Instrumente in der Praxis nicht eingebürgert. Vf. hat die Werte der GERLACH'schen Tabelle, die auf W. von 17,5° als Einheit bezogen sind, zunächst sämtlich durch Division mit dem Bruche $\frac{1{,}000\,652}{1{,}000\,312}$ oder der Zahl 1,000 340 auf W. von +15° umgerechnet u. auf diese Weise eine neue Tabelle erhalten. Um die wahrscheinlichen Fehler der letzteren durch Rechnung zu eliminieren, hat sich Vf. der Methode der kleinsten Quadrate bedient, ging dabei in Temperaturintervallen von 10 zu 10° bis 60° vor u. führte die Rechnung selbst nur auf 5 Dezimalen, statt auf

6 aus. Vf. faſst die Ergebnisse der Rechnungen in einer nach ganzen Prozenten fortschreitenden Tabelle zusammen, welche statt der berechneten D.D. die diesen entsprechenden Zuckergehalte nach Prozenten enthält. Die berechneten Werte weichen nur in der fünften Dezimale von den aus GERLACH'schen Bestimmungen berechneten u. reduzierten Werten ab. Zur Benutzung der Tabellen des Vf's. bei der Spindelung warmer Zuckerlsgg. von geringem Gehalte werden nur für +15° geaichte Saccharometerspindeln vorausgesetzt, welche über den Nullpunkt hinaus noch nach negativen Prozentgehalten, bis etwa —4%, geteilt sind. Um die mittels eines Saccharometers bei irgend einer zwischen 0—60° liegenden Temperatur gefundenen scheinbaren Zuckergehalte auf den wirklichen Gehalt für +15° zu reduzieren, braucht man nur, in der der Beobachtungstemperatur entsprechenden Horizontalreihe vorgehend, den gefundenen Zuckergehalt oder die beiden Prozentgehalte, zwischen welchen derselbe liegt, aufzusuchen, um das Verhältnis der wahren Lage dieses Gehaltes zwischen letzteren zu berechnen. Mit diesem Werte geht man durch die Vertikalreihen hindurch bis zu der Reihe für 15°, um hier entweder sogleich den wirklichen Zuckergehalt abzulesen oder aus den beiden benachbarten Gehalten nach dem festgestellten Verhältnisse zu berechnen. Um diese Rechnungen zu ersparen, hat Vf. eine umfangreiche (demnächst in einem Tabellenwerke zu publizierende) Tabelle entworfen, welche von Grad zu Grad in vertikaler Richtung u. nach $^1/_{10}$ % Zucker in horizontaler Richtung fortschreitet. (NZRb. **25**. 185—90. Berlin.) HEFELMANN.

Adolf Mayer, *Praktische Bodenanalyse.* Nach einigen sehr zutreffenden Bemerkungen über den Standpunkt der Bodenanalyse u. über das Wünschenswerte gemeinsamer Verständigung über die wichtigsten Gesichtspunkte dabei teilt Vf. einige Erfahrungen mit, die er selbst bei Unters. von Schlammproben aus den friesischen Wadden gemacht hat. Wie zwischen Sand u. Thon naturgemäſs ein gewisses reziprokes Verhältnis besteht, so besteht dasselbe auch zwischen Sand u. Humus, oder umgekehrt: leicht abschlämmbare Teilchen u. Gehalt an Organischem gehen bis zu einem gewissen Grade miteinander parallel. Wenn dies der Fall ist, so kann es nicht Wunder nehmen, daſs die gleiche Beziehung auch hinsichtlich der hygroskopischen Feuchtigkeit vorhanden ist, denn thonige u. humose Substanzen sind ja die Träger der Hygroskopizität. Auch die Phosphorsäure, die Vf. von jeher u. namentlich in den Niederlanden unter den eigentlichen Pflanzennährstoffen als den besten Maſsstab der Fruchtbarkeit gefunden hat, zeigt einen genauen Parallelismus mit den thonigen Bestandteilen des Bodens. Zum Schlusse beschreibt Vf. das von ihm bei Schlämmanalysen angewandte Verfahren u. namentlich auch die von ihm bei dem SCHÖNE'schen Schlämmtrichter angebrachten Modifikationen, wobei derselbe auf schon vor Jahren von ihm gemachte Vorschläge zurückgreift. (JLw. **38**. 157—63. 26/10. [März.] Wageningen. Vers.-Stat. d. Reichslandbauschule.) SACHSSE.

G. Denigès, *Nachweis der Haloidsalze.* Zum Nachweise von Chlor u. Brom in einer Atmosphäre bringt man einen mit einer alkalischen Lauge befeuchteten Glasstab hinein, welche mit den Halogenen Hypochlorite oder Hypobromite giebt. Dann bringt man den Glasstab in Berührung mit einer gesättigten Lsg. von Anilin in W., welche bei Ggw. der Hypochlorite rotviolett, bei Ggw. von Hypobromiten gelborange wird. Hat man ein Gemenge von Haloidsalzen, so muſs man die Metalloide in Freiheit setzen. Zu diesem Zwecke fügt man zu 1 ccm der zu untersuchenden Fl. 20 bis 30 Tropfen konz. Schwefelsäure, wobei eventuell zunächst eine Entwickelung von Gas (CO_2 etc.) eintritt, das man durch Erhitzen vertreibt. Dann bringt man in die Lsg. 20—30 Tropfen einer in der Kälte gesättigten Lsg. von gelbem K-Chromat u. taucht nun zunächst in die Atmosphäre des Gefäſses einen Streifen angefeuchteten Stärkepapieres, das sich bei Ggw. von Jod blau färbt. Ist kein Jod vorhanden, so setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure zu u. führt nun, ohne die Gefäſswände zu berühren, den mit Alkalilauge befeuchteten Glasstab bis auf 1—2 cm von der

Oberfläche der Fl. ein, zieht ihn nach einigen Sekunden zurück u. bringt ihn, soweit er befeuchtet war, mit der Anilinlsg. in Berührung. Entsteht nunmehr ein orangefarbener Nd., so war Br vorhanden, fällt derselbe weifs aus, so rührt dies vom Alkali her, u. Br fehlt. Findet man Br oder J, so bringt man einige Sekunden zum Kochen u. entfernt die Dämpfe aus der Atmosphäre des Gefäfses durch Aussaugen mittels einer eingeschobenen Glasröhre. Gewöhnlich ist erst nach einem Dutzend Saugungen, deren jeder ein kurzes Aufkochen vorausgeht, das J u. Br vollständig ausgetrieben. Man versichert sich dessen, indem man abermals zehn neue Tropfen Chromatlsg. zusetzt u. kocht. Man bringt alsdann in die Fl. 20 Tropfen einer fünfprozentigen Permanganatlsg. u. wiederholt die Rk. mit dem angefeuchteten Glasstabe, wobei man bei Ggw. von Cl mit dem Anilin rotviolette Färbung erhält. Findet man bei dem ersten Vers. Jod, so kann man nicht immer direkt auf Br suchen, weil die Färbung des Anilins durch Hypojodite die Färbung durch Hypobromite stört. Zur Beseitigung des Jods bringt man zu 1 ccm der Fl. zehn Tropfen Eisenchlorid und ebensoviel Schwefelsäure u. entfernt das Jod durch Kochen u. Saugen. Dann fügt man noch zehn Tropfen Schwefelsäure u. 20 Tropfen Kaliumchromat hinzu u. prüft wie gewöhnlich auf Br. (BPar. [3.] **4**. 481—83.) SACHSSE.

Heinrich Offermann, *Quantitative Bestimmung des Fluors*. Nachstehende Methode zur mafsanalytischen Bestimmung des Fluors bei Ggw. von CO_2, organ. Subst. u. Cl gründet sich auf die Umwandlung in SiF_4, Zers. desselben durch W. u. Titrieren der gebildeten H_2SiF_6 mit Normalkalilsg. Die Zers. des Fluorides findet in einem vom W.- u. CO_2-Gehalte befreiten Luftstrome statt. Der Zersetzungskolben, 200—250 ccm fassend, ist mit einem dreimal durchbohrten Gummistopfen geschlossen, in dem sich ein Scheidetrichter u. zwei rechtwinklig gebogene Röhren befinden. Durch die längere Röhre tritt der trockne Luftstrom ein, durch die kürzere entweicht das Gemenge von Luft u. SiF_4 in einen zweiten Kolben hinein, welcher halb mit konz. H_2SO_4 gefüllt ist; in letztere taucht ein Thermometer zur Innehaltung der zur Zers. geeigneten Temperatur. Beide Kolben werden auf einer Eisenplatte gemeinschaftlich erhitzt. Die Gase treten zuerst in zwei U-Röhren ein, wo sie durch geschmolzenes Chlorcalcium u. mit entwässertem Kupfervitriol durchmischten Bimssteinstücken von Schwefelsäure und HCl befreit werden, u. dann von hier durch ein trocknes Glasrohr in ein Glasgefäfs (K), wo es eine Quecksilberschicht eben berührt. 0,3 g des zu unters. Fluorids werden mit dem 15fachen Gewichte ausgeglühtem Quarzpulver in den Zersetzungskolben gebracht u. durch den Scheidetrichter 30—40 ccm H_2SO_4 hinzugefügt, während man in das Gefäfs K 150 ccm W. eingiefst. Während ein Luftstrom — 1—2 Blasen pro Sekunde — den Apparat durchstreicht, wird auf 150—160° erhitzt. Ein an dem Endrohre sich bildender $Si(OH)_4$-Ring wird mit einem Platindrahte abgestofsen. Sobald im Zersetzungskolben keine Gasblasen mehr aufsteigen, wird die Erwärmung abgestellt; nur der Luftstrom wird noch 1 Std. lang unterhalten. Man titriert nun die Fl. in K mit Normalalkali unter Verwendung von Kochenille als Indikator. Da nach der Gleichung $SiF_4.2HF + 6KOH = 6FK + Si(OH)_4 + 2H_2O$ 1 Mol. H_2SiF_6 6 Mol. Kaliumhydroxyd entspricht, so ist 1 ccm der Normallauge = 0,0190 g Fluor. (ZAng. 1890. 615—18. 15/10. [Sept.] Poppelsdorf. Chem. Lab. d. landw. Akad.) PROSKAUER.

Berthelot, *Bestimmung des Stickstoffes mittels Natronkalk*. Vf. führt die Bestimmung im langsamen Wasserstoffstrome aus. Das Gas wird durch Waschungen mit Alkali u. Kupfersalzlsg. gereinigt u. ist mit Feuchtigkeit gesättigt. Seine Anwendung ist aus folgenden Gründen vorteilhaft. Das Gas vertreibt den Sauerstoff, welcher Spuren von Ammoniak verbrennen kann, namentlich bei N-Bestimmung in solchen Körpern, welche bei ihrer Zers. keinen oder nur wenig Wasserstoff geben, z. B. die Cyanverbb., deren Bestimmung sich im feuchten Wasserstoffe u. bei hinreichend hoher Temperatur sehr leicht ausführen läfst. Der Wasserstoff reduziert

ferner die Spuren von grünen Manganaten, welche der Natronkalk häufig enthält, u. die Spuren von alkalischen Superoxyden, welche sich manchmal unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes bilden. Der Wasserstoff führt endlich das Ammoniak weg in dem Maſse, wie es entsteht, u. verhindert dadurch die langsame Zers., welche dasselbe beim Schmelzpunkte des Glases erfährt. Diese Zers. ist allerdings bei den gewöhnlichen Gläsern unmerkbar, zeigt sich aber bei sehr schwer schmelzbarem Glase, wenn das Ammoniak zu lange der Einw. einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt ist. (BPar. [3.] **4**. 480.) SACHSSE.

B. Guillaume-Gentil, *Bestimmung der Phosphorsäure im Harn.* Anstatt die P_2O_5 mit Uranacetat zu titrieren, bedient man sich, wie Vf. mitteilt, in der Praxis zur annähernden Bestimmung des P_2O_5-Gehaltes im Harn des *„Phosphatometers"*, eines Apparates, welcher aus einer graduierten Röhre, ähnlich dem ESBACH'schen Albumlnometer, besteht. Aus dem Volum der mit Magnesiamixtur in Form von $MgNH_4PO_4$ gefällten P_2O_5 berechnet man den Gehalt an P_2O_5 durch Multiplikation der abgelesenen Grade mit 0,35, den Gehalt an Phosphaten durch Multiplikation mit 0,65. Die Ablesung erfolgt nach 24 Stdn. Angewendet werden 50 ccm Harn u. 30 ccm Magnesiamixtur. Um gute Resultate zu erhalten, schlägt Vf. auf Grund einer groſsen Reihe von vergleichenden phosphatometrischen u. titrimetrischen Bestimmungen vor, 1,5 g NaCl zu 30 ccm Magnesiamixtur oder 5 g NaCl zu 100 ccm des Fällungsmittels zuzugeben, wodurch die Fehler gegenüber dem titrimetrischen Verfahren auf $+0{,}025—0{,}22‰$ herabgesetzt werden. In Fällen, wo absolut genaue Resultate nicht von nöten sind, scheint die vom Vf. modifizierte phosphatometrische Bestimmung sehr schnell gute Dienste zu leisten. (SchwW. **28**. 327—32. Genf.) HEFELMANN.

A. van Bylert, *Eine quantitative Bestimmung des Antimons nach dem Marsh'schen Verfahren.* KÜHN u. SAEGER teilten vor kurzem (**90**. II. 270) eine auf das Verfahren von MARSH gegründete Arsenbestimmung mit, was übrigens bereits von GAUTIER (Bl. **2**. 250) geschah. Vf. bestimmte kleine Antimonmengen in Antimonsilberlegierungen (etwa bis 5% Sb) durch Lösen in Hg, Umwandl. in Antimonnatrium durch Natriumamalgam und Zers. durch verd. H_2SO_4. Die Belege sind wenig befriedigend, Vf. macht auch einige Vorschläge zur Verbesserung des Verfahrens, ohne ihnen praktische Folge gegeben zu haben. (B. **23**. 2968—71. 27/10. [1/10.] Amsterdam. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Klein, *Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Genauigkeit der Fettbestimmung in der Milch nach dem Soxhlet'schen aräometrischen Verfahren.* Die Vermutung des Vf's., daſs der Einfluſs der Temperatur, bei welcher die Abscheidung der Ätherfettschicht erfolgt, bedeutend gröſser sei, als bisher angenommen wurde, bestätigte sich; denn die Fettgehaltsbestimmungen fielen durchschnittlich um 0,13% zu niedrig aus, wenn die Abscheidung bei ca. 22° erfolgte, anstatt bei 17,5°; dieselbe Differenz ergab sich nach der entgegengesetzten Richtung, wenn die Temperatur ca. 12° betrug. Jedem Grade Unterschied in der Temperatur entspricht daher ein Unterschied von nahezu 0,03% im ermittelten Fettgehalte. Will man also nach dem in Rede stehenden Verfahren sowohl unter sich als auch mit anderen Verfahren vergleichbare Resultate erhalten, so ist nicht nur die Mischung der Fll. bei 17,5° vorzunehmen, sondern man muſs auch die Abscheidung der Ätherfettschicht bei derselben Temperatur erfolgen lassen. Eine Abweichung von nur 2° schlieſst bereits eine die erlaubte Grenze überschreitende Fehlerquelle in sich. Diese Thatsache erklärt die häufige Abweichung der Fettbestimmungen in der Milch bei gleichzeitiger Unters. an verschiedenen Orten. (Ber. üb. d. Thätigkeit d. milchwirtschaftl. Inst. 3. Proskau für das Jahr vom 1. April 1889 bis 1. April 1890; ChZ. **14**. Rep. 277.) HEFELMANN.

J. Klein, *Vergleichende Milchfettbestimmungen nach der Adams'schen und nach den älteren (Gips- und Soxhlet'schen) Methoden.* Bei Fortsetzung seiner Unters. **89**. I. 397; II. 205) hielt Vf. bei dem SOXHLET'schen Verfahren in allen Fällen auch für die Abscheidung der Ätherfettschicht die Temperatur von 17,5° inne (vgl. vorst. Ref.) u. ändert auf grund der erhaltenen Resultate sein Urteil über das SOXHLET'sche aräometrische Verfahren. Die früher gefundenen grofsen Abweichungen vom ADAMS'schen Verfahren erklären sich aus der Nichtbeachtung der Temperatur, bei welcher sich die Ätherfettschicht bildet. Unter Berücksichtigung dieses Einflusses berechnet sich das Mittel der Differenzen auf nur noch —0,06%. Das SOXHLET'sche aräometrische Verfahren kommt somit, falls bei demselben die Einw. der Reagenzien auf die Milch während der ganzen Dauer des Vers. bei 17,5° erfolgt, dem ADAMS'schen Verfahren an Genauigkeit sehr nahe, übertrifft hierin jedenfalls die älteren gewichtsanalytischen Verfahren, die Gips- u. Seesandmethode, ganz beträchtlich. — Die hier gezogenen Schlüsse beziehen sich nur auf Vollmilch; Versa. mit Magermilch sind im Gange. (Ber. üb. d. Thätigkeit d. milchwirtschaftl. Inst. 3. Proskau f. d. Jahr v. 1. April 1889 bis 1. April 1890; ChZ. **14**. Rep. 277.) HEFELMANN.

Hans Will, *Über die quantitative Bestimmung von Phenacetin und Antifebrin.* In einem Elberfelder Drogengeschäft wurde statt Phenacetin ein Gemenge desselben mit gleichen Teilen Antifebrin verkauft. Zum Nachweise des Antifebrins dienten die qualitativen Rkk. von RITSERT u. SCHWARZ, die Gelbfärbung beim Schmelzen der Pulver mit Chlorzink u. die Isonitrilrk. Zur Abscheidung des Phenacetins wurde die geringere Löslichkeit desselben in k. W. benutzt, indem beim Schütteln von einem Gramm des Gemisches aus gleichen Teilen Phenacetin u. Antifebrin mit 200 ccm W. 0,369 des ersteren ungelöst blieben, entsprechend der Löslichkeit der reinen Körper. Das Gemisch beider Stoffe fing schon bei 46° an, sich zu erweichen, u. das erste Erweichen der Mischung sowohl als des verflüssigten und wieder erkalteten Gemenges liegen um so höher, je weniger Antifebrin zugegen ist. Auch dieses Verhalten kann zur Erkennung und zur Bestimmung einer Verfälschung durch Mischung dienen. — Je eine Acetylgruppe ist in beiden Körpern enthalten; die Verseifungszahlen beider sind aber wegen ihres verschiedenen Molekulargewichtes verschieden, und auch aus der erhaltenen Verseifungszahl liefs sich das Mengenverhältnis beider Körper berechnen. In ähnlicher Weise läfst sich eine indirekte Bestimmung beider Körper nebeneinander darauf begründen, dafs beim Kochen mit 15%iger HCl Abspaltung der Essigsäure eintritt und in dem nach Verjagung der überschüssigen HCl und der Essigsäure zurückbleibenden Gemenge von Anilinchlorhydrat mit Amidophenetolchlorhydrat acidimetrisch durch Titration mit Barytw. der Gehalt an HCl ermittelt wird (ApZ. **5**. 652—54. Lab. der KAUERT'schen Apotheke.) BODLÄNDER.

J. Pinette, *Zur Seifenuntersuchung.* Vf. bedient sich als Apparat der RÖSE'schen Scheidebürette für Milchfettbestimmungen, die mit Hahn und Stopfen versehen, ca. 230 ccm faſst und bis zur Marke 200 in $^1/_2$ ccm geteilt ist. Man verfährt wie folgt: 2 g Seife werden in säurefreiem A. durch Kochen gel.; bleibt etwas ungel., so wird filtriert u. der Rückstand weiter unters. Die Lsg. wird mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn vers.; tritt Rötung ein, so wird mit $^1/_{10}$Normal-H_2SO_4 das freie Alkali bestimmt. Die neutrale Fl. wird mit W. auf 80 ccm verd. und in die Bürette übergeführt. Nach dem Abkühlen der Fl. setzt man genau 10 ccm Normal-H_2SO_4 u. von einer Mischung von Ä. und PAe. (1 : 1) bis fast zum obersten Teilstriche hinzu. Sodann verschliefst man mit dem angefeuchteten Glasstöpsel u. verb. letzteren mit dem Bürettenhalse fest durch Bindfaden. Man schüttelt hierauf bis zur völligen Lsg. der freien Fettsäuren tüchtig, überläfst die Bürette einige Zeit der Ruhe und liest den Stand der wss. Lsg. und der Ä.-PAe.-Lsg. ab. Zur Bestimmung der Fettsäuren pipettiert man 25 ccm der Ä.-PAe.-Lsg. in ein Wägegläschen, verdunstet

die Lsg., trocknet u. wägt die Fettsäuren, welche man weiter auf Verseifungswert etc. unters. kann.

Zur Bestimmung des an Fettsäuren gebundenen Alkalis läfst man die saure, wss. Lsg. ab und titriert einen aliquoten Teil mit $^1/_{10}$ Normal-NaOH zurück. Will man KOH u. NaOH gesondert bestimmen, so dampft man die neutrale Lsg. von schwefelsaurem Alkali ein, glüht u. wägt. Da die H_2SO_4 in dem Gemenge bekannt ist, so kann man KOH u. NaOH (unter Berücksichtigung der zugesetzten Menge NaOH) leicht berechnen. — Wegen der schnellen Ausführung empfiehlt Vf. das Verfahren an Stelle des HEHNER'schen zur Fettsäurebestimmung. (ChZ. **14**. 1442.) HEFELMANN.

H. Röttger, *Prüfung von Bienenwachs auf Pflanzenwachs.* RABINEAUD gründete ein Verfahren zur Erkennung von Pflanzenwachs im Bienenwachs auf die verschiedene Löslichkeit beider in k. Ä. Ä. l. nach ihm von reinem Wachs nur 50%, von Pflanzenwachs dagegen 95% (ZA. 1862. 115). DULLO machte dagegen geltend, dafs Pflanzenwachssorten vorkommen, von denen sich nur 50% in k. Ä. lösen (D. **172**. 156) und gab ein anderes Verfahren zur Erkennung von Pflanzenwachs an. Vf. fand, dafs vier Proben Japanwachs sich ganz oder fast vollständig in k. Ä. l. Da jedoch auch Stearin, Harz, Talg (nicht Ceresin) in k. Ä. l. sind, so hat nach dem Vf. diese Methode zum Nachweise von Japanwachs für sich allein nur wenig Wert. Die Angaben BENEDIKT's (Analyse der Fette u. Wachsarten, S. 257): „Ä. l. Japanwachs in der Kälte sehr wenig" u.: „Ein Zusatz von Pflanzenwachs kann aber auf diese Weise nicht erkannt werden" u. „so ist die Probe mit Ceresin versetzt", sind daher zu berichtigen. Die DULLO'sche Probe (loc. cit.): Kochen von 10 g Wachs mit 120 g W. u. 1 g Na_2CO_3 (oder 1 g KOH) während einer Minute, wobei sich bei Ggw. von Japanwachs sofort eine Seife bilden soll, die nach dem Erkalten fest oder doch dick wird, ist nach dem Vf. völlig unbrauchbar, man mag Soda oder Kali anwenden; denn man erhält auch mit reinem Wachs eine dicke, milchige Fl. u. von Abscheidung eines festen Wachskuchens, von der DULLO spricht, ist gar keine Rede. Die HAGER'schen Proben, 1. durch Bestimmung von D. u. 2. durch Kochen mit Boraxlsg., hält Vf. ebenfalls für unsicher; mit Gewifsheit lassen sich nach der zweiten HAGER'schen Probe nur Stearinsäure u. Harz erkennen, wenn deren Gehalt 5% überschreitet. Die erste HAGER'sche Probe erklärte früher auch CH. MÈNE (D. **214**. 187) für unzuverlässig. Vf. empfiehlt auf grund seiner Wahrnehmungen die Probe des „Arzneibuches für das Deutsche Reich": Wird 1 g Wachs mit 10 ccm W. u. 3 g Na_2CO_3 $^1/_4$ Stunde zum Sd. erhitzt, so mufs sich beim Erkalten das Wachs über der Salzlsg. wieder abscheiden u. letztere nur opalisierend trübe erscheinen. Wachs, welchem japanisches Wachs, Stearinsäure oder Fichtenharz beigemengt ist, bildet mit der Sodalsg. eine Art Emulsion, welche sich selbst nach einem Tage nicht in eine dünne, starke Wachsschicht und eine unter ihr befindliche, ziemlich klare Fl. scheidet. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs Talg ein ähnliches Verhalten wie Japanwachs, Stearinsäure u. Fichtenharz zeigt. Es scheidet sich bei Ggw. dieser Körper ein fester Kuchen ab, u. unter diesem befindet sich (bei Mengen von 5—10%) eine klare Fl., in deren oberem Teile sich eine Emulsion bemerkbar macht. Am gröfsten ist letztere bei Ggw. von Harz, etwas geringer bei Ggw. von Stearinsäure und Japanwachs, am geringsten bei Ggw. von Talg. Bei Ggw. von Harz scheidet sich erst nach einigen Tagen eine geringe Menge klarer Fl. ab. Auf diese Weise liefsen sich noch 2% Japanwachs, Stearinsäure oder Harz u. 5% Talg erkennen. (ChZ. **14**. 1442—43. 1473—74.) HEFELM.

Georg Buchner, *Prüfung schwach versilberter Waren.* Die Silberchromatprobe auf silberne oder stark versilberte Gegenstände, welche darin besteht, dafs ein Tropfen einer gesättigten Lsg. von Kaliumdichromat in 30%iger HNO_3 auf den Gegenstand gebracht, einen blutroten Fleck von chromsaurem Silber hinterläfst, der auch nach dem Abspülen mit W. sichtbar bleibt, läfst bei sehr schwach versilberten Gegen-

ständen in Stich; in diesem Falle verdünnt man die Chromatlsg. mit dem gleichen Volum W. und erhält dann auch bei solchen Waren, die nur mit einem Hauch Silber überzogen sind, einen deutlichen blutroten Fleck. (BIGw. **22**. 483—84.) BODLÄNDER.

Patente.

Badische Anilin- und Sodafabrik, in Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von, Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln färbenden, Azofarbstoffen aus der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls.* Behufs Darstellung von Oxyamidodiphenyl läfst man in eine Lsg. von 100 kg Benzidin in 20 l Salzsäure (20 %) u. 1000 l W. bei 18° eine Lsg. von 3,7 kg Nitrit in 25 l W. einlaufen. Nach weiterem Zusatz von 30 kg Salzsäure läfst man ca. 12 Stdn. bei 15—18° stehen. Alsdann wird nun der Zusatz von Schwefelsäure bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung aufgekocht, mit Natronlauge stark übersättigt u. filtriert. Aus dem Filtrat wird mit HCl das Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls ausgefällt, welches durch Auskochen mit A. vom beigemengten Diphenylalkohol befreit wird.

Das Oxyamidodiphenyl läfst sich diazotieren und liefert mit Salicylsäure einen gelben, mit Resorcin einen orangeroten u. mit α-Naphtol-α-monosulfosäure einen violetten Farbstoff. Alle diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle. (Pbl. **11**. 611. DRP. 52661. 16/6. 88.)

Ewer & Pick, Berlin, *Darstellung einer Naphtosulfonsulfosäure.* Die $\alpha\beta$-Naphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 45229 wird durch Nitrieren u. darauf folgende Reduktion in eine Naphtylamindisulfosäure übergeführt. Wird nun die Diazoverbindung dieser Säure bei Ggw. von wenig freier Säure mit W. gekocht, so entsteht die Naphthosultonsulfosäure ε. Dieselbe ist in W. sll., wird aber durch Schwefelsäure gefällt. Sie krystallisiert in seideglänzenden weifsen Nadeln, welche bei 241° schm. (Pbl. **11**. 627. DRP. 52724. 16/9. 88.)

Farbenfabriken vorm. F. Beyer & Co., Elberfeld und **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin. *Darstellung von Diamidophenyltolyl.* o-Toluidin u. Nitrobenzol werden beim Erhitzen mit pulverisiertem Ätznatron auf 180° zu einem Gemenge von Methylazoxy- u. Methylazobenzol kondensiert, welches bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in Methylhydrazobenzol übergeht. Mit Säuren behandelt, lagert sich die Hydrazoverb. zu Diamidophenyltolyl (Methylbenzidin) um. Dieses wird aus seinen Salzlsgg. in Form eines zähen Sirups abgeschieden, welcher allmählich zu einer glasigen M. erstarrt. Die Diazoverb. der Base liefert Farbstoffe, deren Nüance zwischen den Benzidin- u. den Tolidinfarbstoffen liegt. (Pbl. **11**. 648. DRP. 52839. 23/9. 88.)

W. Dammann, Halle a. S., *Verfahren, um Teeröle vollständig in wässerige Lösung zu bringen.* Man vermischt die Teeröle, welche reich an Phenol u. Kresolen sind, mit einem Öl, z. B. Leinöl, oder einem Harz, z. B. Kolophonium, und verseift darauf das Öl oder Harz in diesem Gemische durch Kalilauge unter Zusatz von A., indem man am Rückflufskühler so lange erhitzt, bis das Gemisch vollständig homogen erscheint. Man erhält auf diese Weise braune, ölig aussehende, klar durchscheinende, dickliche Flüssigkeiten oder halbfeste Massen, welche sich in reinem W. sofort klar auflösen. Diese Lsgn. eignen sich für gewisse Zwecke der Desinfektion, z. B. zur Reinigung der Fufsböden in Krankenhäusern u. zur Konservierung von Tierfellen für den Export, weil das Teerölpräparat jederzeit durch einfaches Auswaschen mit W. leicht wieder entfernt werden kann.

Um die desinfizierenden Eigenschaften des Teeröls zu erhöhen, soll man es vor dem Behandeln mit Seife bildenden Stoffen mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder konzentrierter Salpetersäure behandeln, wobei sich Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- oder Nitroprodukte des Teeröls bilden. (Pbl. **11**. 549. DRP. 52129. 8/5. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Okt. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 22. 19. November.

Apparate.

J. A. Harker, *Ein Apparat für Dampfdichtebestimmungen.* Vf. beschreibt einen bequem transportierbaren Apparat für DD.-Bestimmungen nach der Methode von VICTOR MEYER und ein dazugehöriges, aber auch für andere Zwecke verwendbares Luftbad; das letztere ist dem von LOTHAR MEYER angegebenen ähnlich. Der Apparat ist von E. HARGREAVES, Manchester, zu beziehen. (ChN. **62.** 180.) BODLÄNDER.

F. Lüdtke, *Eine verbesserte Gasheizschlange.* Vf. beschreibt die von der Firma Dr. ROB. MUENCKE-Berlin verbesserte Gasheizschlange. Der den Luftlöchern gegenüber liegende Teil des Heizrohres ist spiralig gekrümmt und das Schlufsende mit einem kurzen Teile der Heizröhre so zusammengeschweifst, dafs die beiden Röhren hier über einander liegen. Das Diaphragma der beiden Röhren ist durchbrochen und die obere sowohl wie die untere mit zwei Luftlöchern versehen. Dem Leuchtgase wird hierdurch Gelegenheit gegeben, sich mit gleicher Kraft innerhalb der Heizschlange zu verbreiten u. durch die vermehrte Luftzufuhr vollständig zu verbrennen. Die Heizintensität ist durch diese Anordnung, gegenüber der durch die bisher gebrauchten Heizschlangen erzielten, gesteigert worden. (ChZ. **14.** 1033.)

HEFELMANN.

Fig. 44.

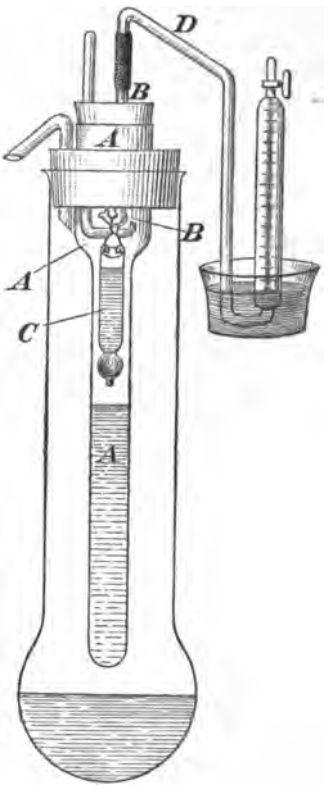


Fig. 45.

H. Hentschel, *Azotometer zur Bestimmung von Stickstoff in Ammoniaksalzen.* Der wesentlichste Teil dieses, dem V. MEYER'schen Dampfdichteapparate ähnelnden Azotometers ist das von einem heizbaren Mantelrohr umgebene, oben erweiterte und

mit doppelt durchbohrtem Gummipfropfen abgeschlossene cylindrische Reaktionsgefäfs, das die entsprechende Menge unterbromigsaures Natrium enthält. In die eine Durchbohrung ist das Ableitungsrohr *B* eingesetzt, das nach unten zu einem Haken umgebogen ist, an den das Fallcylinderchen *C* mit Hilfe einer Platinöse aufgehängt ist. Zur Befestigung dieser Öse trägt das letztere oben an zwei Seiten je ein Öhr, unten endet es in eine mit Quecksilber gefüllte und zugeschmolzene Kammer. Das Ableitungsrohr setzt sich oben in eine Kapillare fort, die zweimal umbiegt u. unter ein Mefsrohr führt. Die zweite Durchbohrung des Gummipfropfens trägt einen unten etwas verjüngten u. rechtwinkelig umgebogenen Glasstab, durch dessen Drehung die Platinöse des Fallcylinders von dem Haken abgestreift wird, wodurch der Fallcylinder, seines Hakens beraubt, nach unten gleitet u. seinen Inhalt — die Ammonsalzlsg. — mit der Bromlauge vermischt.

Das äufsere Heizrohr war bei des Vf's. Verss. mit Methylalkohol gefüllt. War dieser etwa $^1/_4$ Stunde lang in gleichmäfsigem Sieden begriffen, so stellte sich Temperaturausgleich ein, was daran zu erkennen war, dafs durch die Kapillare *D* kein Nachschub von Luft mehr eintrat. Liefs man jetzt das Eimerchen mit der ammoniakalischen Flüssigkeit niedergleiten, so trat bei raschem Vermischen der beiden Fl. in wenigen Minuten aller Stickstoff in Gestalt feiner Bläschen zu Tage: dementsprechend hatte sich ein gleiches Volum Luft u. Stickstoff in der Mefsröhre angesammelt.

Vf. hat sich durch Kontrollverss. überzeugt, dafs es nicht nötig war, Korrekturen anzubringen, vermutlich wegen der geringen Absorptionsfähigkeit der erwärmten Bromlauge. (B. **23**. 2402—3. 28/7. [16/7.].) ARENDT.

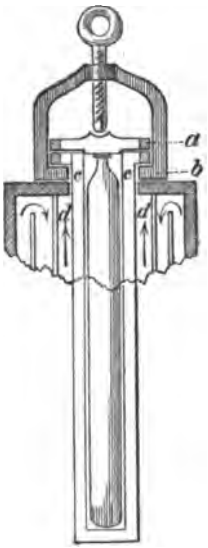


Fig. 46.

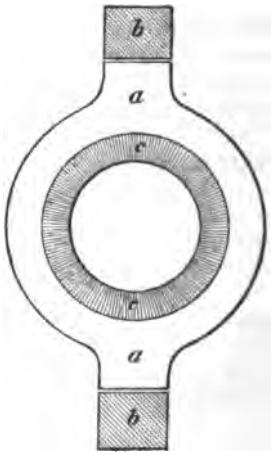


Fig. 47.

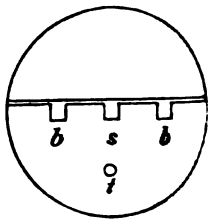


Fig. 48.

Hugo Schiff, *Über metallene Einschlufsröhren*. A. PFUNGST hatte jüngst (B. II. 482) eiserne emaillierte Einschlufsröhren empfohlen, welche für besondere Zwecke mit Verschlufs versehen sind, der durch mehrere innere, genau gearbeitete Schraubengänge bewirkt wird. Vf. hält dieselben weder für haltbar, noch für praktisch und fordert von metallenen Einschlufsröhren für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch, dafs dieselben einen einfachen, handlichen, rasch anzulegenden Verschlufs, ohne innere Gewinde besitzen, keines Schlüssels bedürfen und frei von hinderlichen Zugaben, wie

Manometer, Ventile, Destillationsansätze, Thermometereinsätze etc. sind, dabei aber Sicherheit gewähren. Vf. benutzt seit Jahren aus Bronze gegossene, kleine Digestoren (Figg. 46 u. 47), früher unter Anwendung von Ölbädern, später unter Benutzung der LOTHAR MEYER'schen Luftzirkulationsöfen. Die Bombe bietet vermöge ihrer Wanddicke und der Vollkommenheit des Gusses genügende Sicherheit. Dieselbe wird von A. ZAMBELLI in Turin ausgeführt u. paſst genau in einen Luftzirkulationsofen, wie ihn E. BÜHLER in Tübingen für DD.-Bestimmungen nach VICTOR MEYER liefert. Die Röhre der Bombe ist 36 mm lichtweit und 330 mm hoch; die Wände sind 8, der Boden, der obere Rand und der Deckel 10 mm dick; letzterer hat in der Mitte einen erhabenen Wulst mit Vertiefung, in welcher die Zentralschraube des Bügels arbeitet. Der 15 mm dicke Bügel mit Zentralschraube ist aus gestähltem Schmiedeeisen. Zum Verschluſs wird er unter zwei Ansätzen am Rande und am Deckel *aa* einfach eingeschoben. Fig. 47 zeigt Rand, Röhre *cc*, Deckel, die Flügel *aa* u. Bügel *bb* in $^1/_2$ Gröſse. Auf dem 14 mm breiten Rand ist der Deckel aufgeschliffen; beide haben konzentrische Rinnen, und der Deckel greift nach unten ca. 3 mm tief in das Rohr ein. Der hermetische Verschluſs geschieht durch einen Ring aus Kartonpapier, das man vorher in W., A., Gummilsg. oder Eiweiſs hat aufquellen lassen. — Ein unten geschlossenes, oben durch Zusammenfallen auf 12—14 mm verengtes Glasrohr paſst so genau in das Bronzerohr, daſs es beim Einsetzen nur langsam niedergleitet. An der verengten Stelle ist es so abgeschnitten u. abgeschliffen, daſs zwischen Glasrohr u. Deckel nur 3—4 mm Raum bleibt, der durch eine Asbestscheibe so ausgefüllt wird, daſs der Deckel bei geschlossener Bombe eben gerade, ohne starken Druck aufsitzt. — Die Bombe steht von den Seitenwänden des besagten Zirkulierofens 18 mm und 25 mm vom Boden des 340 mm hohen Arbeitsraumes des Ofens ab und paſst genau in die obere Öffnung desselben. — Vf. empfiehlt, der Bombe 45 mm Lichtweite zu geben u. den Ofen hiernach anfertigen zu lassen. — Ein anderer Bronzedigestor, 105 mm weit 20 (200?) mm hoch, von 15 mm Wanddicke u. 1,5 l Inhalt ist einem 200 × 240 mm Arbeitsraum fassenden LOTHAR MEYER'schen Zirkulierofen angepaſst. Als Deckel dient eine runde Asbestscheibe von 7—8 mm Dicke und 240 mm Durchmesser, welche derart in zwei ungleiche Teile zerschnitten ist (Fig. 48 $^1/_{10}$ Gröſse), daſs die Durchgangsöffnungen für den Bügel *bb* und die Zentralschraube *s* in den ebenen Rand des gröſseren Teiles fallen, welcher auch die Öffnung *t* für das Thermometer trägt. Beide Teile sind mit dünnem Messingblech umkleidet. Die drei Öffnungen *bsb* dienen zugleich als Zuglöcher, so daſs der Bügel erwärmt wird. Je nachdem man den kleineren Sektor mehr oder weniger anschiebt, oder ganz schlieſst, kann der Zug reguliert werden. — Die Bombe wird durch HCl, HBr und NH_3 nur wenig, durch HJ etwas mehr angegriffen; Operationen mit J-Alkylen können darin ausgeführt werden; H_2S u. H_4NHS greifen die Bombe ziemlich an. Die Temperaturen reguliert Verf. mittels des gläsernen Druckregulators (B. **18**. 2833). Nur zu Vorverss. bedient sich Vf. noch der zugeschmolzenen Glasrohre u. Kanonenöfen und empfiehlt die beschriebene Bombe besonders zur Darst. gröſserer Materialmengen in einer Operation an Stelle des Rückfluſskochers bei stoſsenden Fll. (ChZ. **14**. 1407—8. Florenz. Univ.-Lab.)

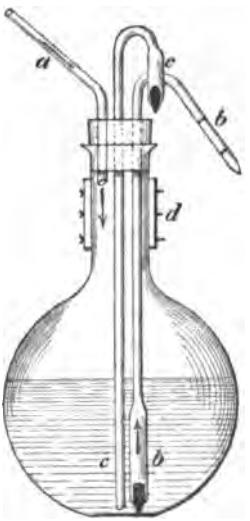


Fig. 49.

HEFELMANN.

Alexander v. Kalecsinski, *Ventilspritzflasche.* Statt der von Anderen (Beutell **88.** 317; Werdriner **88.** 1019; Luzi **88.** 1225; Stroschein **89.** I. 657) angegebenen Formen wendet Vf. Glasventile, wie in Fig. 49 S. 899 dargestellt, an. Röhren mit solchen Ventilen sind jetzt käuflich; mit diesen kann man leicht eine solche Spritzflasche zusammenstellen. (Jahresber. d. königl. ungar. geol. Anst. für 1888; Sep. v. Vf.) Arendt.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Äquivalent des Fluors.* Die vorhandenen Angaben von Berzelius, Louyet, Fremy und Dumas schwanken zwischen 18,85 u. 19. Vf. hat in seinen Bestimmungen krystallisiertes Fluornatrium, (synthetisch dargestelltes) Fluorcalcium u. Fluorbarium benutzt, welche mit Schwefelsäure zers. wurden. Aus den Verss. mit NaF folgt für F. 19,04—19,08, wenn Na = 23,05, S = 16,037 (Stas u. O = 8, aus dem Vers. mit CaF_2 ergab sich 19,02 u. 19,08, u. aus denen mit BaF_2 19,05 u. 19,09. Die sichersten Verss. sind nach des Vfs. Urteil die mit NaF u. CaF_2, und aus ihnen leitet sich das Aq. des Fluors 19,05 ab. (Cr. **111.** 570—72. [20/10.*].) Sachsse.

O. Loew, *Katalytische Spaltung des salpetrigsauren Ammoniaks.* Die Fähigkeit des salpetrigsauren Ammons, beim Erwärmen der wss. Lsg. in Stickstoff und W. zu zerfallen, nimmt bei zunehmender Verd. derart ab, daſs immer höhere Temperatur zur Zers. notwendig wird. Während aber 4—5%ige Lsg. auch beim Kochen nur angsam zerfällt, geschieht dies bei Ggw. von Platinmohr (**90.** I. 577) bei gewöhnlicher Temperatur. Es veranlaſst also hier Platinmohr den entgegengesetzten Prozeſs als **90.** I. 790 beschrieben. (B. **23.** 3018—19. 27/10. [7/10.].) Wagner.

A. Fock u. **K. Klüss**, *Unterschwefligsaures Barium. Chlorbarium.* Äquivalente Mengen von Bariumthiosulfat u. Bariumchloridlsg. geben bei der Krystallisation zuerst Bariumthiosulfat, dann das Doppelsalz $BaS_2O_6 + BaCl_2 + 4H_2O$, asymmetrisch 0,6720 : 1 : 0,6398, A 107° 32′, B 98° 52′, C 93° 34′ α 107° 12′, β 98° 11′, γ 90° 57½′. (B. **23.** 3001—3. 27/10. [2/10.] Berlin. II. Univ.-Lab.) Wagner.

P. Hautefeuille und **A. Perrey**, *Krystallisation von Aluminiumoxyd und anderer Oxyde in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.* (An. [6.] **21.** 419—29. — C. **90.** II. 5.) Arendt.

Raoul Varet, *Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Lithiumsalzen.* Man bringt in eine gesättigte Lsg. von Cyanquecksilber bei 50—60° tropfenweise eine konz. Lsg. von Jodlithium. In der erhaltenen Fl. l. man eine neue Menge Cyanquecksilber u. wiederholt die Operation. Nach Eindampfen der Fl. bis zur Sirupkonsistenz erhält man beim Erkalten Krystalle von $HgCy_2.2LiCy.HgJ_2.7H_2O$, welche zerfließlich u. in W. ll. sind. Bei 100° gehen drei Mol. W. weg, bei stärkerem Erhitzen tritt Zers. ein. Bringt man Bromlithium in kleinen Mengen in eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber bei 80°, so erhält man beim Erkalten Krystalle von $2HgCy_2.2LiBr.7H_2O$, welche ebenfalls hygroskopisch und zerfließlich sind. Ein Chlorocyanid von Quecksilber u. Lithium erhält man, wenn man eine Lsg. von Cyanquecksilber mit überschüssigem Chlorlithium eindampft. Die Formel dieses Salzes zu bestimmen, ist schwierig, weil es sich schon durch die Feuchtigkeit der Luft in seine beiden Komponenten zers. (Cr. **111.** 526—27. [13/10.*].) Sachsse.

Giambattista Franceschi, *Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid.* Die Ähnlichkeit zwischen Arsenwasserstoff und Ammoniak gab die Veranlassung, zu untersuchen, ob nicht bei Einw. desselben auf Quecksilberchlorid analoge Verbb. erhalten werden können, wie das weiſse, schmelzbare und unschmelzbare

Präzipitat durch Ammoniak. Es wurde zunächst Arsenwasserstoff in eine wss. Lsg. von $HgCl_2$ eingeleitet, wobei sich dieselbe dunkel färbte, saure Rk. annahm u. einen dunklen, aufserordentlich veränderlichen Nd. absetzte. Es wurde daher bei weiteren Verss. statt der wss. Lsg. eine alkoh. Lsg. von $HgCl_2$ angewandt, welche bessere Resultate lieferte. Auch eine ätherische Lsg. läfst sich mit gleichem Erfolge anwenden. Nach den Analysenergebnissen hat die fragliche Verbindung die Formel $AsHg_2Cl_2.5H_2O$ und würde sich also nach der Gleichung $AsH_3 + 2HgCl_2 = AsHg_2Cl_2H + 2HCl$ bilden können. Das in dieser Gleichung aufgeführte Prod. hat ein Atom H, dessen Vorhandensein analytisch nicht wahrnehmbar wird. Die Konstitution der Verb. wäre demnach als $H—As<^{HgCl}_{HgCl}$ aufzufassen, d. h. als ein Arsenwasserstoff, in welchem zwei Atome H durch den monovalenten Rest HgCl ersetzt worden sind. Kocht man die Verb. längere Zeit mit W., so erhält man Quecksilberoxydul, Arsenchlorür, Arsenwasserstoff u. Salzsäure:

$$3\left[H—As<^{HgCl}_{HgCl}\right] + 3H_2O = AsCl_3 + 2AsH_3 + 3HCl + 3Hg_2O.$$

(Or. **13**. 289—94. September. [Juli.] Bologna. Pharmazeut. Lab. d. Univ.) Sachsse.

Giuseppe Venturoli, *Einwirkung von Phosphor auf Quecksilberjodid.* Eins der empfindlichsten Reagenzien auf Phosphor ist nach Selmi eine alkoh. Lsg. von Quecksilberjodid, welche mit einer alkoh. Lsg. von Phosphor einen gelblichen Nd. giebt, welcher mit einem Überschusse des Jodids rotgelb wird. Da sich Selmi mit der Unters. dieser Substanz nicht weiter abgegeben hat, so hat Vf. dieselbe dargestellt, um ihre Eigenschaften u. Zus. zu ermitteln. Als Formel stellte sich nach den Analysen PHg_2J_3 heraus, welche Vf. als $PJ<^{HgJ}_{HgJ}$ auffafst, also als ein Phosphorjodid, in welchem zwei Atome durch die einwertige Gruppe HgJ ersetzt sind. Beim Erhitzen zerfällt die Verb. nach der Gleichung:

$$2PJ<^{HgJ}_{HgJ} = P_2 + 2HgJ_2 + 2HgJ.$$

Ihre Bildungsgleichung ist:

$$6P + 8HgJ_2 = 4PJ<^{HgJ}_{HgJ} + 2PJ_3.$$

Das Phosphordijodid zerfällt mit dem im A. vorhandenen W. leicht in Phosphorsäure u. phosphorige Säure, sowie in Jodwasserstoff, welcher endlich mit dem A. das ebenfalls als Reaktionsprod. nachgewiesene Jodäthyl liefert. (Or. **13**. 295—99. September. [Juli.] Bologna. Pharmazeut. Lab. d. Univ.) Sachsse.

Van t'Hoff, *Über den Einfluſs der Wärme auf Kupferkaliumchlorid und seine gesättigte Lösung.* Werden die blauen Krystalle des Doppelsalzes $CuCl_2.2KCl.2H_2O$, auf 100° erwärmt, so verändern sie ihre Farbe, u. es entsteht ein neues, braunes Salz, $CuCl_2.KCl$, nach der Gleichung:

$$CuCl_2.2KCl.2H_2O = CuCl_2KCl + KCl + 2H_2O.$$

Das nämliche braune Salz kann auch bei niedrigerer Temperatur erhalten werden, indem man das blaue Doppelsalz in Ggw. von Kupferchlorid erwärmt:

$$CuCl_2.2KCl.2H_2O + CuCl_2.2H_2O = 2CuCl_2.KCl + 4H_2O.$$

Beide Rkk. sind umkehrbar, indem beim Abkühlen in beiden Fällen das blaue Doppelsalz auftritt. Die chemische Umsetzung ist von einer plötzlichen Volumveränderung begleitet u. durch Studium derselben wurde festgestellt, dafs die erste Rk. bei 93°, die zweite bei 56° vor sich geht. Bei 56° schneiden sich auch die Löslichkeitskurven der drei Systeme: $CuCl_2.2KCl.2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, ferner $CuCl_2.2KCl.2H_2O$,

$CuCl_2KCl$ u. $CuCl_2.KCl$, $CuCl_2.2H_2O$, u. die Dampfdruckkurven dieser drei gesättigten Lagg. schneiden sich bei der nämlichen Temperatur mit der Dampfdruckkurve des blauen, mit Kupferchlorid gemischten Salzes. Ebenso schneiden sich bei 93° die Löslichkeitskurven von:

$CuCl_2.2KCl.2H_2O$,KCl,
$CuCl_2.2KCl.2H_2O$,$CuCl_2KCl$,
$CuCl_2.KCl$,KCl,

u. die Kurven der DD. dieser drei Lagg. mit der der DD. der festen Mischung des blauen Doppelsalzes mit Chlorkalium. (British Association. 1890. Leeds, Section B; ChN. **62**. 203.) BODLÄNDER.

F. Rothenbach, *Über die Doppelsalze der Wolfram- u. Vanadinsäure. Natrium-p-wolframtrivanadat*, $3(Na_2O.4WO_3)$; $1(3V_2O_5.1Na_2O) + 38H_2O$, wurde nach der von ROSENHEIM (**89**. I. 620) angegebenen Methode dargestellt. Bei Umsetzung mit äquivalenten Mengen mineralsaurer Salze bilden sich nicht Doppelsalze des Trivanadates, sondern solche, in denen die Vanadinsäure in einer an Basis reicheren Sättigungsstufe enthalten ist. Es ist dies ein Beweis dafür, daſs die Wolframvanadate nicht Verbb. einer komplexen Wolframvanadinsäure, sondern Doppelsalze sind. Mit *Ammoniumnitrat* entstehen groſse, orangerote Oktaëder der wahrscheinlichen Formel $5[5(NH_4)_2O.12WO_3]$; $2[7V_2O_5.3(NH_4)_2O] + 58H_2O$. Mit *Bariumchlorid* entstehen hellorangefarbene, wl. Krystalle der Zus. $3(5BaO.12WO_3)$; $2(5V_2O_5.2BaO) + 94H_2O$. Das *Strontiumsalz* hat die Formel $3(5SrO.12WO_3)$; $2(5V_2O_5.2SrO) + 122H_2O$. *Magnesia* bildet das Doppelsalz $1(5V_2O_5.12WO_3)$; $1(3V_2O_5.MgONa_2O) + 42H_2O$, hellorangegelbe, prismatische Krystalle. Beim Kochen der Mischung des Natrium-p-wolframtrivanatates mit Aluminiumsulfat, Filtrieren u. Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade wurden dunkelgranatrote Würfel der *Aluminiumverbindung* $3\left(\frac{9Na_2O}{Al_2O_3}.48WO_3\right)$; $4(9V_2O_5.Al_2O_3) + 504H_2O$ erhalten.

Zur Bestimmung von Wolfram- u. Vanadinsäure wurde die BERZELIUS-GIBBS'sche Methode angewandt, wonach die Gesamtmenge beider Säuren durch Fällen mittels Merkuronitrat bestimmt u. davon der besonders ermittelte Gehalt an Vanadinsäure zur Berechnung der Wolframsäure in Abzug gebracht wurde. Zur Bestimmung der Vanadinsäure diente entweder die Methode von GIBBS, wonach die Säure bei Ggw. von Phosphor- oder Schwefelsäure durch SO_2 reduziert u. nach dem Vertreiben der letzteren mit Permanganat titriert wurde, oder das Verfahren von HOLVERSCHEIT; bei dem letzteren kocht man das Salz nach Zusatz von Phosphorsäure u. Bromkalium im Kölbchen mit HCl, leitet das entwickelte Brom in Jodkaliumlsg. und titriert das Jod mit Natriumthiosulfat. Beide Methoden geben sehr günstige Resultate. (B. **23**. 3050—60. Berlin. Privatlaboratorium.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

W. Autenrieth, *Über Sulfoderivate der Crotonsäuren* (2. Mitteilung). Nach den Unterss. von J. WISLICENUS gehören die Crotonsäuren u. ihre Abkömmlinge zu den stereoisomeren Substanzen. In gewissen Fällen, wie z. B. bei der β-Äthoxylcrotonsäure (FRIEDRICH) und der β-Phenoxylcrotonsäure (W. AUTENRIETH) verschwindet jedoch diese Isomerie, was offenbar nur in der Natur des in das Crotonmolekül eingetretenen Substituenten begründet sein kann. Ist letzteres richtig, so müssen bei Einführung der Gruppen $-SO_2C_6H_5$, resp. $-SO_2C_7H_7$, welche einen dem Chlor und den Merkaptanresten $-SC_6H_5$, resp. SC_7H_7 gleichen negativen Charakter zeigen, wiederum zwei Reihen von stereoisomeren Körpern entstehen u. existenzfähig sein — eine Voraussetzung, welche durch die Unterss. des Vfs. ihre Bestätigung fand. Resul-

tate: 1. *β-Phenylsulfonisocrotonsäure:* $CH_3—C(=CH—CO_2H)—SO_2C_6H_5$, (F. 127°, weiße, federfahnenartig gezackte Nadeln aus verd. wss. Lsg., Löslichkeit in W. bei 15° = 1 : 390, in sd. W. = 1 : 20), erhalten sowohl durch Erhitzen (140—150°, 6—8 Stdn., Einschmelzrohr), wss., nicht zu konzentrierter Lsgg. von β-chlorisocrotonsaurem Natrium mit benzolsulfinsaurem Natrium, als auch durch Verseifen des β-Diphenylsulfonbuttersäureesters unter gleichzeitiger Abspaltung eines Mol. Sulfinsäure. Es bildet sich hierbei keine Spur der stereoisomeren β-Säure. Die β-Phenylsulfonisocrotonsäure hat einen sauren u. gleichzeitig bitteren Geschmack, zers. schon in der Kälte Carbonate, giebt mit schwachen Basen (ZnO, CuO) sauer reagierende Salze, liefert mit Sn und HCl Merkaptan, wird durch Ätzkali beim Kochen in Benzolsulfinsäure, $C_6H_5SO_2H$ (F. 81°) u. Tetrolsäure, $CH_3—C\equiv C—CO_2H$, gespalten, addiert nicht Brom u. liefert gut krystallisierende, in h. W. l. Salze. Solche sind: a. *Kaliumsalz*, $C_{10}H_9SO_4K + 3H_2O$, wasserhelle Tafeln; b. *Bariumsalz*, $(C_{10}H_9SO_4)_2Ba + 2^1/_2H_2O$, Tafeln; c. *Silbersalz*, $C_{10}H_9SO_4Ag$, glasglänzende Tafeln. 2. *β-Phenylsulfoncrotonsäure:* $C_6H_5.SO_2—C(=CH—CO_2H)—CH_3$, (F. 158°, starkglänzende Krystallblätter, sieml. ll. in Ä., A., Bzl., swl. in PAe.; Löslichkeit in W. bei 15° = 1 : 260, in sd. W. = 1 : 3,8—4), erhalten durch Erhitzen (160—180°, 8 Stdn., Einschmelzrohr), wss. Lsgg. der Natriumsalze der β-Chlorcrotonsäure (F. 94,5°) und der Benzolsulfinsäure. Zu bemerken ist, daß bei Anwendung anderer Reaktionstempp. oft nicht eine Spur der Säure (gilt auch für die Isomere) entstand. Salze der β-Phenylsulfoncrotonsäure: a. *Kaliumsalz*, $C_{10}H_9SO_4K + 1^1/_2H_2O$, faserig, krystallinisch, zerfließt an der Luft, b. *Bariumsalz* $(C_{10}H_9SO_4)_2Ba + H_2O$, sehr ll. in W. c. *Silbersalz*, $C_{10}H_9SO_4Ag$, amorph gefällt, Nadeln aus W. 3. Die β-Phenylsulfoncrotonsäure (F. 158°) geht beim Erhitzen (200—210°, 20 Stdn.) in die stereoisomere β-Phenylisocrotonsäure (F. 127°) über. 4. *β-Äthylsulfonisocrotonsäure*: $CH_3—C(=CH—CO_2H)—SO_2C_2H_5$, (F. 98°, große, wasserklare Krystalle aus W., Blättchen aus Bzl., ll. in W., A., Ä., Chlf.), erhalten aus dem β-Diäthylsulfonbuttersäureester mittels Ätzkali oder mittels starkem, alkoh. Ammoniak, ferner nach einer dritten Methode durch Einw. (140—150°) von äthylsulfinsaurem Natrium auf das Natriumsalz der β-Chlorisocrotonsäure (wss. Lsgg.). Aus letzterer Darstellungsweise ergiebt sich die Raumformel der Säure. Neben dieser entstand keine Spur einer stereoisomeren Verb. Es liegen sonach die Thio- wie Sulfonderivv. der Crotonsäuren in ihrer Isoform in der begünstigten, stabileren Konfiguration vor. Die β-Äthylsulfonisocrotonsäure wird durch Ätzkali in Tetrolsäure u. Äthylsulfinsäure gespalten, liefert mit Sn u. HCl Merkaptan, addiert nicht Brom u. giebt nur schwer krystallisierende Salze. Krystallisiert erhielt Vf. nur das *Silbersalz*, $C_6H_9SO_4Ag$ (Tafeln). 5. Aus β-Chlorcrotonsäure und äthylsulfinsaurem Natrium die stereoisomere β-Äthylsulfoncrotonsäure zu erhalten, gelang nicht. (A. **259**. 332—57. 6/9. [1/7.] Freiburg i. B. Chem. Lab. von Prof. E. BAUMANN.) WACHTER.

W. Autenrieth, *Bemerkungen über die Geuther'schen β-Chlorcrotonsäuren.* Die vom Vf. in der ersten Mitteilung (**89**. II. 1014) angegebene, von der GEUTHER'schen Vorschrift etwas abweichende Darstellungsmethode der β-Chlorcrotonsäuren lieferte stets befriedigende Ausbeuten an beiden Säuren, indem z. B. aus 350 g Acetessigester 38 g der schwieriger isolierbaren β-Chlorcrotonsäure (F. 94,5°) erhalten wurde. Wichtig ist, daß die Ester- und die β-Chlorisocrotonsäure im Dampfstrome abdestilliert werden. Der Destillationsrückstand wird mit Na_2CO_3 neutralisiert, von den schwarzen Massen abfiltriert, konzentriert, mit dem dreifachen Volum Alkohol versetzt (Ausscheidung von Natriumphosphat u. NaCl), der A. vollständig verdunstet, die Lsg. mit überschüssiger verd. Schwefelsäure versetzt, mit Ä. extrahiert u. die aus dem Ä.

gewonnene β-Chlorcrotonsäure nach dem Abpressen aus W. umkrystallisiert. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes der β-Chlorcrotonsäure tritt keine Umwandlung in das Salz der stereoisomeren Säure ein. Beide Salze zers. sich beim Erwärmen auf 170° in Kohlendioxyd, Allylen u. Chlornatrium, aber in verschiedenem Grade, indem das β-chlorisocrotonsaure Natrium hierbei vollständig zers. wird, während bei dem Salz der stereoisomeren Säure 10% unverändert bleiben. Dieses verschiedene Verhalten beider Salze in der Wärme ist durch die stereometrischen Konfigurationen bedingt, indem das Natriumsalz der β-Chlorisocrotonsäure: $\begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ H-C-COONa \end{matrix}$, die für die Bildung von Chlornatrium günstigere Atomstellung besitzt. Diese Versuche liefern einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der WISLICENUS'schen Auffassung der Chlorcrotonsäuren. (A. **259**. 358—62. 6/9. [1/7.] Freiburg i. B. Chem. Lab. von Prof. E. BAUMANN.) WACHTER.

S. Ruhemann und **W. J. Elliott**, *Beiträge zur Kenntnis der Schleimsäure. II. Wirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure* (**90**. I. 898). Bei Einw. von PCl_5 auf Schleimsäure entsteht neben der von BODE beschriebenen Dichlormukonsäure, die von den Vff. als α-Säure bezeichnet wird, eine isomere *β-Dichlormukonsäure*. Dieselbe hat F. 189°, ist in W. sll., kann aber aus der Lsg. durch Sättigung mit HCl-Gas ausgefällt u. aus konz. HCl, in der sie in der Kälte wl., in der Wärme ll. ist, umkrystallisiert werden; in Ä. ist die Säure ll. Das Bariumsalz hat die Formel $C_6H_2Cl_2O_4Ba + H_2O$ u. verliert $^1/_2$ Mol. W. bei 100°, den Rest erst bei 160°, das Bleisalz enthält ebenfalls 1 Mol. W., welches erst bei 150° vollständig weggeht. Beim Einleiten von HCl in die Lsg. der Dichlormukonsäure in abs. A. entstehen zwei Äther, der *saure β-Dichlormukonsäureäthyläther*, $C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)$, F. 109—110°, und der neutrale *Diäthyl-β-dichlormukonsäureäther*, $C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$, F. 195—196°. Der erstere geht bei Behandlung mit NH_3 in *β-Dichlormukonamidsäure* über, die sich bei 200° zers., der zweite in *β-Dichlormukonamid*, $CONH_2.C_4H_2Cl_2.CONH_2$, einen bei 232° unter Zers. schm. Körper. Durch Behandlung mit Zinn und HCl wird die β-Dichlormukonsäure zu derselben bei 195° schm. *Hydromukonsäure*, $COOH.CH_2.CH:CH.CH_2COOH$, reduziert, die aus der Dichlormukonsäure von BODE entsteht. — Bei Behandlung der BODE'schen α-Dichlormukonsäure mit HCl in alkoh. Lsg. entstand neben dem neutralen Äthyläther in kleiner Menge ein bei 135° schm. Körper, der vielleicht der Monoäthyläther der α-Säure ist. — Die α- u. die β-Dichlormukonsäure sind nicht die einzigen Reaktionsprod. von PCl_5 auf Schleimsäure; es scheint sich noch eine dritte Säure zu bilden, die beim Kochen mit W. in die α-Dichlormukonsäure übergeht. Als Zwischenprod. der Einw. von PCl_5 auf Schleimsäure bildet sich wahrscheinlich Tetrachloradipinsäure. (JCh. **57**. 931—37. Cambridge. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

S. Ruhemann, *Beiträge zur Kenntnis der Schleimsäure. III. Hydromukonsäure* (vgl. vorst. Referat). Über die Formel der vom Vf. als Isomukonsäure bezeichneten Verb. (**90**. I. 898 u. 1020) hatte derselbe eine Ansicht aufgestellt, die darauf beruhte, daſs er v. BAEYER's früherer Angabe folgend, annahm, die Hydromukonsäure habe die Konstitution: $COOH.CH:CH.CH_2.CH_2.COOH$. Nach den neueren Unters. von v. BAEYER u. RUPE (**90**. I. 638) kommt aber der Hydromukonsäure die Formel $COOH.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$, u. der Isomukonsäure des Vfs., die v. BAEYER u. RUPE Mukonsäure nennen, die Formel $COOH.CH:CH.CH:CH.COOH$ zu. — Die Einw. von Brom auf Hydromukonsäure führte zur Entstehung sehr unbeständiger Bromderivate, u. es wurde deshalb die Einw. von Chlor untersucht, die zu analogen, aber beständigeren Verbb. führte. Sättigt man Hydromukonsäure in Eglsg. mit Chlor, so entsteht *Dichloradipinsäure*, $COOH.CH_2.CHCl.CHCl.CH_2.COOH$, F. 210°, deren Äthyläther, $CO_2.C_2H_5.CH_2.CHCl.CHCl.CH_2.CO_2.C_2H_5$, F. 48—49° besitzt. Bei

Einw. von Chlor auf Hydromukonsäure in wss. Lsg. entsteht neben Dichlor- noch *Monochlorhydromukonsäure*, C_6H_7ClO, F. 119—120°. Dieselbe muſs als das Lakton der Chloroxyadipinsäure, $COOH.CH_2.CH<^{CHCl}_{O.OC}>CH_2$, angesehen werden, denn es bildet sich aus ihr ein Äther, der unbeständig ist und bei Behandlung mit NH_3 in *Mukonamid*, $CONH_2.CH:CH.CH:CH.CONH_2$, übergeht. Wahrscheinlich entsteht zuerst der Äthylester des Chloroxyadipinsäurelaktons, der bei der Destillation HCl verliert und in den Äthyläther der Hydroxyhydromukonsäure übergeht, $CO_2.C_2H_5.CH_2<^{CH:CH}_{O.OC}$, welcher mit NH_3 das Diamid der Hydroxyhydromukonsäure bildet; aus letzterer entsteht durch Wasserabspaltung Mukonamid. Das Lakton spaltet beim Kochen mit W. HCl ab, u. es entsteht eine Substanz vom F. 100—105°, die beim Umkrystallisieren, ohne ihre Zus. zu ändern, in einen Körper vom F. 122—125° übergeht. Beide Körper, die wahrscheinlich stereochemisch isomer sind, haben die Zus. $C_6H_6O_4$ u. sind einbasische Säuren, sie sind identisch mit der von LIMPRICHT als Mukonsäure (A. **165**. 253) bezeichneten, von v. BAEYER (**90**. I. 638) als das Lakton der Hydroxyhydromukonsäure aufgefaſsten Verb. $COOH.CH_2<^{CH:CH}_{O.OC}$. Die von R. H. SOLLY vorgenommene krystallographische Unters. ergab für die Verb. vom F. 122—125° monoklines System, a : b : c 1,80811 : 1 : 1,62515, β 58° 26′, für die vom F. 110° ähnliche Formen, aber schlecht ausgebildete Flächen u. verschiedenen optischen Charakter. (JCh. **57**. 937—44. Cambridge. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Th. Curtius u. **H. Schulz**, *Molekulargröſse des Glycins u. des Glycinanhydrids.* Aus der mit Hilfe des BECKMANN'schen Apparates ermittelten Gefrierpunktserniedrigung ergeben sich folgende Molekulargewichte:

	Formel	Berechnet	Gefunden
Glykokoll	CH_2NH_2COOH	75	73,3— 75,3
salzsaures Glykokoll .	$CH_2NH_2COOH.HCl$ . . .	111,5	55,5— 56,8
Glykokollkupfer . . .	$(CH_2NH_2CO_2)_2Cu + H_2O$.	213,3	188,1—215,3
salzsaurer Glykokoll-methyläther	$CH_2NH_2CO_2CH_3.HCl$ . . .	125,5	61,2— 61,6
salzsaurer Glykokoll-äthyläther	$CH_2NH_2CO_2C_2H_5.HCl$ . . .	139,5	68,97
Glykokolläthylkupfer .	$(CH_2NHCO_2C_2H_5)_2Cu + 2H_2O$	303	93,1—100,9
Glykokollmethylkupfer .	$(CH_2NHCO_2CH_3)_2Cu + H_2O$	257,3	103,4—126,7
Glycinanhydrid . . .	CH_2NHCO	57	90,1—112,7

(B. **23**. 3041—43. Erlangen. Januar.) BODLÄNDER.

E. Steiger und **E. Schulze**, *Der Furfurol gebende Bestandteil der Weizen- und Roggenkleie.* Nach Verss. von GUDKOW (**70**. 471) kann man diesen Bestandteil durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure der Kleie entziehen, welcher auf Grund der Unterss. von TOLLENS u. seinen Schülern mit Wahrscheinlichkeit als eine Pentaglykose anzusehen werden muſs. In der That ist es den Vff. gelungen, ein Kohlehydrat aus der Kleie zu erhalten, welches bei der Hydrolyse *Arabinose* liefert. Das nach Verendung von Weizenkleie erhaltene Präparat war vollkommen weiſs, aschefrei und krystallinisch u. zeigte die Eigenschaften der *Arabinose*. Beim Erhitzen mit Phlorucin u. verd. HCl entstand eine kirschrote Färbung, $[\alpha]_D = +$ 104,2° (für reine Arabinose wurde 104,4 bis 105,4° gefunden). Das Osazon, dargestellt aus der wss. Zuckerlösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, zeigte den F. des Arabinosazons (158—160°). Für ein anderes Präparat aus einer anderen Weizenkleiesorte wurde $[\alpha]_D = +$ 104,1° gefunden. Auch aus Roggenkleie lieſs sich Arabinose

darstellen, $[\alpha]_D = + 103{,}0°$. Aus den Mutterlaugen der Arabinose ließen sich in allen Fällen Zuckerpräparate gewinnen, deren Drehungsvermögen niedriger war als dasjenige der Arabinose, möglicherweise war Xylose vorhanden, obwohl dieselbe nicht rein erhalten werden konnte. Die Muttersubstanz der Arabinose, welche man als Metaraban bezeichnen kann, bildet einen Bestandteil der Zellmembran, welcher sich nur schwierig isolieren läßt, welcher aber mit Phloroglucin u. HCl eine kirschrote Lsg. giebt u. unl. ist in W., in sehr verd. Alkalilauge u. Ammoniak, in sehr verd. k. Mineralsäuren, in Diastaselsg. u. in den Lsgg. der tierischen Verdauungsfermente, wahrscheinlich auch unl. in Kupferoxydammoniak. Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren wird die Substanz in Zucker umgewandelt, beim Erhitzen mit Alkalien unter Veränderung gelöst. Versetzt man die alkal. Lsgg. mit HCl u. Weingeist, so erhält man Ndd., die nach dem Trocknen eine weiße M. bilden, mit W. erst quellen, dann sich l., u. in der Lsg. linksdrehend sind. (B. **23**. 3110—13. 27/10. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

C. Scheibler u. **H. Mittelmeier**, *Studien über die Stärke.* Die Kohlehydrate bilden zwei Hauptgruppen, die einfachen u. die zusammengesetzten Zuckerarten. Aus den letzteren gehen die ersteren durch Einw. starker Säure hervor, u. jene unterscheiden sich unter einander noch dadurch, daß sie, wie der Milchzucker, noch eine Carbonylgruppe enthalten oder wie der Rohrzucker, davon frei sind. Um zu untersuchen, in welche Gruppe das Dextrin gehöre, wurde dasselbe aus dem Dextrin des Handels durch Dialyse oder durch Fällung mit A. rein dargestellt; es giebt dann mit essigsaurem Phenylhydrazin keine Abscheidung eines in W., resp. Dextrinlsg. unl. Osazons, reduziert aber FEHLING'sche Lsg., welche Eigenschaft nicht anhaftendem Zucker, sondern dem Dextrin selbst zukommt. Beim Erhitzen mit Kalilauge wird zuckerfreies Dextrin gelb gefärbt u. reduziert dann deutlich FEHLING'sche Lsg., u. dadurch ergiebt sich die Anwesenheit einer Carbonylgruppe, also die Zugehörigkeit des Dextrins zur Gruppe des Milchzuckers. Die Carbonylgruppe ist eine Aldehydgruppe. In Phenylhydrazin l. sich Dextrin, nach Annahme der Vff. unter Bild. einer chemischen Verb., die durch Behandlung mit A. ausgefällt wird, u. 0,99 bis 1,06% Stickstoff enthält. Der Körper kann aber ebensowenig wie das Dextrin selbst ein einheitlicher, sondern muß ein Gemenge sein. Durch Behandlung mit HCl wird Phenylhydrazin abgespalten, durch Speichel u. Diastase wird die Verb. saccharifiziert, durch Jod rot gefärbt, FEHLING'sche Lsg. wird beim Erwärmen reduziert. Der Stickstoffgehalt würde etwa dem einer Verb. $C_{36}H_{62}O_{30}N_2H.C_6H_5$ entsprechen. Durch Erwärmen von Dextrinphenylhydrazin mit Phenylhydrazin u. wenig Essigsäure in wss. Lsg. auf dem Wasserbade u. Eingießen in konz. A. entsteht ein hellgelber Körper, der 1,63% Stickstoff enthält, also wahrscheinlich ein Osazon ist, dessen Entstehung auch dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß NH_3 u. Anilin unter den Rohprodd. enthalten sind. Das Osazon l. sich in W. langsamer, als die Phenylhydrazinverb., wahrscheinlich ist es nicht rein, sondern mit dem Dextrinphenylhydrazin verunreinigt. Bei Reduktion von Dextrin durch Natriumamalgam, wobei die Fl. durch häufigen Zusatz von kleinen Mengen Essigsäure möglichst neutral gehalten wurde, entsteht ein *Dextrit* genannter Körper, der FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert, durch Erhitzen mit Kalilauge nicht gelb gefärbt wird u. in Phenylhydrazin selbst bei Erwärmung unl. ist. In dem Körper ist jedenfalls an Stelle der Aldehydgruppe des Dextrins eine Alkoholgruppe getreten. Auch durch Behandlung mit Brom kann dem Dextrin die Fähigkeit, FEHLING'sche Lsg. zu reduzieren, entzogen werden, was in diesem Falle durch die Überführung der Aldehyd- in die Carboxylgruppe erfolgt. Die entstehende, durch A. ausgefällte Säure rötet Lackmuspapier u. entwickelt aus Calciumcarbonat CO_2. Durch Erhitzung mit Mineralsäuren oder durch Diastase wird die Säure hydrolysiert, u. die Lsg. reduziert dann FEHLING'sche Lsg. sehr stark. Es ist hierdurch der Nachweis erbracht, daß Dextrin eine Aldehydgruppe

enthält u. daſs es deshalb nicht mehr zweifelhaft sein kann, daſs reines Dextrin, ohne eine vorherige Spaltung durch das Seignettesalz oder das Kali zu erleiden, vermöge seiner Aldehydgruppe FEHLING'sche Lsg. reduziert. (B. **23**. 3060—75.) BODLÄNDER.

Emil Fischer u. **Oskar Piloty**, *Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Rhamnose.* Die Rhamnose (Isodulcit) ist eine Methylpentose u. hat im wasserfreien Zustande die Formel $CH_3(CH.OH)_4.COH$; sie läſst sich infolge dessen in derselben Art wie die gewöhnlichen Hexosen in kohlenstoffreichere Zuckerarten verwandeln. Vff. haben die Synthese bis zur Methyloktose durchgeführt, u. bezeichnen die Prodd. nach dem Ursprunge aus Rhamnose mit Weglassung des Methyls als Rhamnohexose, Rhamnoheptose u. Rhamnooktose. Endlich ist es auch gelungen, den aus der Rhamnose durch Reduktion entstehenden fünfwertigen A., den *Rhamnit*, krystallisiert zu erhalten. Diese Verb., von der Formel $CH_3.(CHOH)_4CH_2OH$, schmeckt süſs, schm. bei 121° u. destilliert zum Teil unzers., ll. in W. u. A., wl. in Chlf. u. Aceton, fast unl. in Ä. Prismatische Krystalle, welche nach HAUSHOFER's Messungen dem triklinen Systeme angehören. Im Gegensatze zu den übrigen mehrwertigen Alkoholen, welche das polarisierte Licht entweder gar nicht oder in merklicher Weise erst nach Zusatz von Borax drehen, ist der Rhamnit optisch ziemlich stark aktiv. $[\alpha]_D$ bei 20° + 10,7°. Der Rhamnit reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, von Salpetersäure wird er leicht oxydiert.

Rhamnohexonsäure, $CH_3(CHOH)_5.COOH$, früher (**88**. 849) als Isodulcitcarbonsäure beschrieben. Beim Abdampfen der wss. Lsg. verwandelt sich die Säure in das schön krystallisierende Lakton, dessen $[\alpha]_D$ bei 20° = + 83,8° ist. *Rhamnohexose.* $CH_3(CHOH)_5.COH$, erhält man durch Reduktion des Rhamnohexonsäurelaktons mit Na-Amalgam in saurer Lsg. Farblose Krystalle, welche bei 180—181° schm. Die Rhamnohexose, $C_7H_{14}O_6$, unterscheidet sich mithin von der Rhamnose, welche wasserfrei ein Sirup ist u. welche im krystallisierten Zustande die wasserreichere Formel $C_6H_{14}O_6$ besitzt. Die wss. Lsg. der Rhamnohexose schmeckt rein süſs, gärt aber nicht mit Bierhefe, $[\alpha]_D$ bei 20° = −61,1°, ziemlich starke Birotation. *Rhamnohexosazon*, $C_7H_{12}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$. Während das Phenylhydrazon des Zuckers in W. ll. ist, fällt das Osazon beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in gelb. Nadeln aus. F. 200° unter Gasentwickelung. *Rhamnohexit*, $CH_3.(CH.OH)_5CH_2.OH$, wie der Rhamnit hergestellt, F. 173°, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, $[\alpha]_D$ bei 20° = +11,6°. Die Zahl ist jedenfalls nicht ganz genau, wegen der zu geringen Menge, die zum Vers. verwandt wurde.

Rhamnoheptonsäure, $CH_3(CH.OH)_6.COOH$, dargestellt aus Rhamnohexose und Blausäure u. Zers. des Amids durch Baryt. Der rhamnoheptonsaure Baryt wird mit Schwefelsäure barytfrei gemacht u. das Filtrat eingedampft, wobei die Säure in das Lakton übergeht. Letzteres schmilzt bei 160°. Die wss. Lsg. des Laktons zeigte $[\alpha]_D$ bei 20° = +55,6°. Nach 6 Stdn. war das Drehungsvermögen der Lsg. noch unverändert. *Rhamnoheptonsäurehydraxid*, $C_8H_{15}O_7.N_2H_2.C_6H_5$, bildet feine, weiſse Nadeln, welche etwas über 215° unter Gasentwickelung schm. *Rhamnoheptose*, $CH_3(CH.OH)_6.COH$, durch Reduktion des Rhamnoheptonsäurelaktons erhalten, die Verb. konnte bis jetzt nicht krystallisiert werden. $[\alpha]_D$ bei 20° ungefähr = +8,4°. Charakteristisch für die Rhamnoheptose ist das in k. W. wl. Phenylhydrazon, $C_8H_{16}O_6.N_2H.C_6H_5$, welches aus der wss. Lsg. des Zuckers auf Zusatz von essigs. Phenylhydrazin in der Kälte ausfällt. Wird das Hydrazon oder der Zucker selbst mit überschüssigem essigs. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich das Osazon, $C_8H_{14}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, in gelben Nadeln aus. Dasselbe ist in h. A. wl., wodurch es sich von den entsprechenden Derivaten der Rhamnose u. Rhamnohexose scharf unterscheidet.

Rhamnooktonsäure, $CH_3(CH.OH)_7.COOH$, durch Addition von Blausäure an

Rhamnoheptose. Das Lakton schm., wie alle Laktone dieser Gruppe, nicht ganz scharf bei 171—172° ohne Zers. In W. u. A. ll., in Aceton wl. $[\alpha]_D$ bei 20° = −51,2°. Das Phenylhydrazid, $CH_3.(CH.OH)_7CO.N_2H_2.C_6H_5$, ist selbst in h. W. ziemlich wl., schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 220° unter Gasentwickelung u. krystallisiert aus h. W. in feinen, weifsen Nadeln. Durch Reduktion des Rhamnooktonsäurelaktons entsteht ein Zucker, welcher unzweifelhaft die Rhamnooktose ist, für dessen genaue Unters. indes das Material nicht ausreichte. Das Osazon derselben schm. bei 216°. (B. **23**. 3102—10. 27/10. [15/10.] Würzburg. Univ.-Lab.) SACHSE.

Em. Bourquelot, *Die zuckerartigen Substanzen in den Pilzen.* In seiner früheren Arbeit (**90**. II. 882) hat Vf. gezeigt, dafs die in den jugendlichen Pilzen vorhandene Trehalose später durch Mannit ersetzt wird, u. dafs diese Umwandlung sich selbst nach der Ernte in wenigen Stunden vollzieht. Er verbreitet sich zunächst darüber, dafs es nicht ganz leicht sei, Pilze in verschiedenen Entwickelungszuständen aufzufinden, u. giebt dann eine Liste über den Gehalt der folgenden Pilze an Trehalose (Tr.) u. Mannit (M.), welche er in verschiedenen Entwickelungszuständen untersuchen konnte. B. = Boletus, A. = Amanita, Ph. = Pholiota, H. = Hypholoma.

	Jung	Erwachsen	Vorgeschritten	Getrocknet
B. scaber	Tr. 4 ‰	Tr. u. M.	„	„
aurantiacus	Tr. 7,2 „	Tr. u. M.	„	M. 8 %
versipellis	Tr. 4,1 „	Tr. u. M.	„	„
erythropus	Tr.	Tr. (1,3) u. M. (2,6)	M.	„
luridus	Tr.	M.	„	„
edulis	Tr. 2,7 „	„	„	„
subtomentosus	Tr.	„	„	„
badius	Tr.	„	„	„
bovinus	Tr.	Tr. u. M.	„	„
A. muscaria	Tr. 5 „	„	„	„
mappa	M.	„	„	M.
Ph. radicosa	Tr. 7,8 „	„	M.	„
H. fasciluare	Tr. 4,1 „	„	„	M.

Wie ersichtlich, enthalten fast alle Arten in der ersten Periode ihrer Entwickelung ausschliefslich Trehalose, wovon nur A. mappa ausgenommen ist, in fortgeschrittenerem Zustande ist neben Trehalose noch Mannit vorhanden, oder letzterer allein. In vielen Arten sind diese Vorgänge der Umwandlung von Trehalose in Mannit noch mit einer Vermehrung oder überhaupt der Entstehung von Glykose verbunden. Der Saft von Lactarius piperatus, B. aurantiacus u. scaber, sowie von Am. muscaria reduziert alkal. Cu-Lsg. im jugendlichen Zustande nicht, reichlich dagegen im fortgeschritteneren Alter. (Cr. **111**. 578—80. [20/10.*].) SACHSE.

Arthur Bornträger, *Inversion der Saccharose durch Salzsäure.* Die Verss. des Vf's. über die Inversionsmethoden werden in folgender Weise gruppiert: 1. Verss. über die Inversionsvorschriften für die Zuckeranalyse; 2. Verss. über die Beeinflussung der Inversionskoeffizienten durch die Neutralisation der bereits durch HCl invertierten Lagg. Die Inversionsvorschriften lassen sich zweckmäfsig in solche für das französische oder SOLEIL'sche Saccharimeter (Normalgew. 16,35 g), u. solche für das deutsche oder SOLEIL-VENTZKE'sche Saccharimeter (Normalgew. 26,048 g) einteilen.

1. *Inversionsvorschriften für das Saccharimeter Soleil.* Nach CLERGET l. man das französische Normalgewicht (16,35) eines zu analysierenden Rohzuckers in W. zu 100 ccm, event. unter Ausfällung mit Bleiessig, u. filtriert. Ein Teil der Lsg. wird direkt polarisiert (200 mm-Rohr), u. 50 ccm werden mit reiner, rauchender Salzsäure auf 55 ccm gebracht, im Wasserbade derart erhitzt, dafs nach etwa 10 Minuten die

Fl. 68° erreicht, sodann mit k. W. abgekühlt u. polarisiert (220 ccm-Rohr). Vf. kann die von CLERGET nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate bestätigen, wobei er, wie schon HERZFELD gethan, hervorhebt, daſs die Vorschrift von CLERGET vielfach nicht in richtiger Weise aufgefaſst worden, nämlich derart, daſs nach Erreichung der Temperatur von 68° nach 10 Minuten weiter auf 68° erhitzt werden sollte, während bei CLERGET erst am Ende des im ganzen 10 Minuten währenden Erhitzens die Temperatur 68° erreicht werden soll. Nach der Arbeitsweise von CREYDT (88. 1245) wird merklich Zucker zerstört, wie schon HERZFELD (ebenda) angegeben. Der Erhitzungsmodus von WOHL (88. 1248) giebt, wie ebenfalls schon HERZFELD konstatiert, thatsächlich fast genau dieselben Resultate, wie die ursprüngliche Erwärmungsart von CLERGET, wenn man von der französischen Normallsg. ausgeht. Um das Maximum des Inversionswertes für die CLERGET'sche Fl. festzustellen, hat Vf. diese in der Kälte stehen lassen. Gefunden wurde 134,69 bei 20°, nach der Erwärmungsart CLERGET's arbeitend, fand Vf. 134,35 bei 20°. Der Vers. zeigt also, daſs bei der Erhitzung nach CLERGET nur ganz wenig Invertzucker zerstört wird.

Da für das Arbeiten mit dem deutschen Saccharimeter u. der deutschen Normallsg. wiederholt vorgeschrieben worden ist, die schon invertierte Fl., deren Volum 55 ccm beträgt, auf 100 ccm zu verdünnen u. dann zu polarisieren, so hat Vf. den Einfluſs dieser Abänderung auch für das Arbeiten mit dem Saccharimeter SOLEIL u. der französischen Normallsg. festgestellt, u. zwar für die ursprüngliche Erhitzungsweise CLERGET's. Es wurde dabei zweimal 132,5 bei 20° gefunden, u. zwar, indem dabei von einem Gemische mehrerer nach CLERGET invertierter Lsgg. ausgegangen wurde, welche unverdünnt sämtlich den Inversionswert 134,35 bei 20° ergeben hatten.

2. *Inversionsvorschriften für das Saccharimeter Soleil-Ventzke.* Vf. bestimmte zunächst das Maximum des Inversionswertes der deutschen Normallsg. durch Stehenlassen eines Gemisches von 50 ccm derselben mit 5 ccm konz. HCl bei gewöhnlicher Temperatur, wobei 134,98 gefunden wurde. Beim Invertieren in der Kälte wird eine nur wenig höhere Zahl erhalten, als beim Erhitzen desselben Gemisches nach CLERGET's Vorschrift (134,65). Dagegen sind die mit der unverdünnt polarisierten Fl. (55 ccm) erhaltenen Zahlen beträchtlich höher, als die mit der einfach von 55 auf 100 ccm verdünnten (132,8) aber nur wenig höher, als die mit der neutralisierten u. erst dann auf 100 ccm verd. Fl. (134,20).

Für die deutsche Normallsg. haben REICHARDT u. BITTMANN eine Inversionsvorschrift gegeben. Aus seinen Verss. hierüber leitet Vf. folgendes ab. 1. Bei der Erhitzung nach REICHARDT u. BITTMANN mit konz. HCl (38%) werden für beide Normallsg. wesentlich niedrigere Inversionswerte erhalten, als mit der CLERGET'schen Erwärmungsweise, u. zwar auch bei Fortlassung der für die erstere Methode vorgeschriebenen nachträglichen Verdünnung. 2. Bei der alten CLERGET'schen Erhitzungsweise giebt die deutsche Normallsg. etwas höhere Inversionswerte, als die französische. Dagegen liefert jene bei der Erwärmung nach REICHARDT u. BITTMANN eher etwas niedrigere Werte, als die letztere Lsg., wenigstens sofern man 38%ige HCl anwendet, während beim Arbeiten mit 20%ig. HCl dieses Verhältnis anscheinend umgekehrt wird. 3. Es macht verhältnismäſsig wenig aus, ob man die nach CLERGET oder nach REICHARD u. BITTMANN invertierten Normallsgg., gleichgültig, ob die deutsche oder französische, unverdünnt oder erst nach dem Neutralisieren u. Verdünnen polarisiert. Dagegen liefert die einfache Verd. viel niedrigere Resultate. 4. Bei der Erhitzungsart von REICHARDT u. BITTMANN hat anscheinend ein Ersatz der HCl von 38% durch solche von 20% keinen namhaften Einfluſs auf die Resultate bei der französischen u. deutschen Normallsg.

Die Methode von REICHARD u. BITTMANN hat lange Zeit in Deutschland Anwendung gefunden u. wurde von verschiedenen Seiten modifiziert. Die wichtigste

u. erschöpfendste unter den neueren Abhandlungen über die Inversionsmethode, und zwar für die deutsche Normallsg., ist unstreitig die von HERZFELD, welche zu folgender Vorschrift führte. Es werden 13,024 g Saccharose in 75 ccm W. gelöst, 5 ccm 38%ige HCl hinzugefügt u. der Kolben 7—8 Minuten in ein etwas über 70° warmes Wasserbad eingesetzt, in welchem man den Inhalt des Kolbens auf 67—70°, möglichst aber konstant auf 69° erwärmt, wobei 2—3 Min. auf das Anwärmen der Lsg. kommen, so daſs diese nur 5 Min. wirklich auf 67—70° erwärmt wird. Die rasch abgekühlte Lsg. wird auf 100 ccm gebracht u. möglichst genau bei 20° polarisiert. Da die Verss. ergaben, daſs die alte CLERGET'sche Erhitzungsweise sowohl für die französische als deutsche Normallsg. fast die nämlichen Resultate lieferte, wie das von HERZFELD angewandte $7^1/_2$ Min. lange Einsetzen in ein etwas über 70° warmes Wasserbad, u. da auſserdem die letztere Arbeitsweise bequemer ist, so kann man nur diese empfehlen. Es ist ferner ratsam, die von HERZFELD angewandte Verdünnung der Fl. (50 ccm Normallsg., 25 ccm W. u. 5 ccm 38%ige HCl) zu befolgen, da dabei die Inversion glatter verläuft. Wie sich gezeigt hat, gelten für diese Arbeitsweise bei späterem Verdünnen auf 100 ccm u. Polarisieren bei 20° die Inversionswerte 132,34, resp. 132,70 für die französische, resp. deutsche Normallsg.

3. *Versuche über die Beeinflussung der Inversionswerte durch Neutralisation der mit HCl invertierten Saccharoselösung.* Es sollte der Einfluſs der Neutralisation mit verschiedenen Basen auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers untersucht werden. Das dabei erlangte Resultat widersprach den Angaben anderer Autoren insofern vollständig, als einerseits die neutralisierten Lsgg. stärker drehten, als die gleich konzentrierten salzsauren Inverzuckerlgg., u. als andererseits es sich als anscheinend gleichgültig erwies, ob man die erkaltete salzsaure Lsg. mit kohlensaurem Natron, Ätznatron, resp. Ätzkali, Kalk, Baryt oder Magnesia neutralisierte oder schwach alkalisch machte, sofern nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf 100 ccm verdünnt u. nach einigen Stunden polarisiert wurde. Aus den Resultaten wäre zu folgern, daſs äquivalente Mengen der Chloride von K, Na, Ca, Ba u. Mg die Drehung wss. Invertzuckerlsgg. gleich stark erhöhen, u. zwar in höherem Grade, als die äquivalente Menge HCl. Auſserdem hat es sich bei den Verss. als gleichgültig erwiesen, ob man mit Ätznatron oder mit Soda abstumpfte. Der scheinbare Widerspruch zwischen diesen Befunden u. den Angaben von REICHARDT u. BITTMANN, nach welchen man kohlensaure u. nicht ätzende Alkalien anwenden soll, läſst sich vielleicht durch die Annahme genügend erklären, daſs diese Autoren mit noch warmen Fll. gearbeitet haben. Auf diese Weise steht eine zerstörende Wirk. jedenfalls eher von den ätzenden als von den kohlensauren Alkalien zu erwarten. (ZRüb. 1890. 876—905. Oktober.) SACHSSE.

Peligot, *Saccharin.* Die Arbeit handelt von dem durch Einw. von Alkalien auf Glykose entstehenden Saccharin, nicht von dem Saccharin FAHLBERG's. Vf. wiederholt im wesentlichen seine eigenen älteren Angaben (vgl. **80.** 34. 395), die schon in die Lehrbücher übergegangen sind, nur daſs er jetzt die erst von SCHEIBLER (B. **13.** 2212) angegebene Formel für das Saccharin, $C_6H_{10}O_5$, ohne weiteres als richtig anerkennt, während er in seinen älteren Mitteilungen $C_{12}H_{22}O_{11}$ angegeben hatte. (An. [6.] **21.** 429—32. Nov.) SACHSSE.

J. Volhard, *Oxydation des Cyankaliums durch Permanganat.* Cyankalium wird nach BAUDRIMONT in wss. Lsg. durch Permanganat zu Harnstoff, Kohlensäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Oxalsäure, Ameisensäure u. Ammoniak oxydiert, welche Prodd. nach Vf. wohl aus primär entstandenem cyansauren Salz infolge hoher Temperatur und Anwendung überschüssiger Permanganatlsg. entstehen. Vf. erhielt bei der unter Kühlung mit Eis u. fliefsendem W. durchgeführten Oxydation nach dem Kochen des gebildeten Cyanats mit schwefelsaurem Ammoniak so viel Harnstoff

(68% der möglichen Menge), daſs die Oxydation des Cyankaliums mit Permanganat, wenn es sich nicht um gröſsere Mengen handelt, zur Darst. von Harnstoff angewendet werden kann. Letzterer enthält zunächst noch Spuren von Sulfat und etwas Chlorammonium, weshalb man denselben in wenig W. auflöst, etwas gefälltes Bariumcarbonat zugiebt, im Wasserbad verdunstet, den Rückstand mit absol. A. anfnimmt u. nochmals aus Weingeist umkrystallisiert; das Prod. schm. dann scharf bei 134°. (A. **259**. 377—80. 6/9.) WACHTER.

E. Drechsel, *Über die Bildung von Harnstoff aus Eiweiſs.* BÉCHAMP hat zuerst behauptet, Harnstoff aus Eiweiſs und zwar durch Oxydation erhalten zu haben. Andere widersprachen, LOSSEN bestätigte die Versuche, insofern er Guanidin erhielt, doch hatte er käufliches Eiereiweiſs verwendet, was die Möglichkeit offen lieſs, das Guanidin sei nicht aus Albumin, sondern aus einem noch unbekannten Bestandteile des Eiereiweiſses entstanden. Vf. hat nun unzweifelhaft Harnstoff aus Eiweiſs erhalten, nämlich durch Zers. des Lysatins u. Lysatinins, des **89**. II. 92 beschriebenen durch konz. HCl u. etwas $SnCl_2$ aus Caseïn erhaltenen hydrolytischen Spaltungsprod.

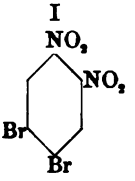
Die kreatinartige Natur des Lysatins gab Anlaſs, es mit Barytwasser zu kochen, bei dieser Operation wurden etwa 33% des berechneten Harnstoffes erhalten, viel in Anbetracht der Zersetzbarkeit des Harnstoffes durch sd. Barytwasser. Harnstoff kann demnach aus Eiweiſs entstehen, und zwar durch Hydrolyse. Auch im Tierkörper kann dies geschehen, diese Zers. ist aber nicht die alleinige Harnstoffquelle, auch aus den Amidosäuren, vor allem aus Leucin, entsteht durch die Zwischenstufe der Carbaminsäure Harnstoff.

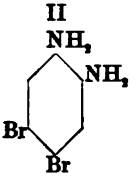
SCHÜTZENBERGER wies nach, daſs CO_2 aus Eiweiſs und $Ba(OH)_2$ entsteht; betrachtet man sie als Zersetzungsprod. primär gebildeten Harnstoffes, so kann man sie als Maſs der hydrolytischen Harnstoffbildung aus Eiweiſs ansehen. SCHÜTZENBERGER erhielt maximal aus 100 Tln. Eiweiſs 2,79 Tl. CO_2, entsprechend 3,8 Tln. Harnstoff. Dem Stickstoffgehalt nach können aus 100 Tln. Eiweiſs mit 16 Tln. N 34,3 Tle. Harnstoff entstehen, das ist etwa das Neunfache des hydrolytisch abspaltbaren.

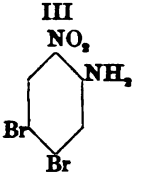
Für den Stoffwechsel sind die Versuche insofern noch bedeutungsvoll, als sie zeigen, daſs ein Kreatin aus Eiweiſs durch Spaltung hervorgehen kann. „Und selbst der Gedanke", schlieſst Vf., „daſs die von mir aus Eiweiſs dargestellten Basen in gewissem Sinne die Muttersubstanzen aller Alkaloide seien, daſs mit ihrer Hilfe die Synthese solcher in vielen Fällen gelingen werde, erscheint nicht zu kühn, wenn man bedenkt, daſs, wo Alkaloide im Pflanzenkörper entstehen, auch Eiweiſs zu Grunde geht". (B. **23**. 3096—3102. 27/10. [13/10.] Leipzig.) WAGNER.

Felix Schiff, *Über das o-Dibrombenzol und Derivate desselben.* Die Methoden von RIESE und KÖRNER zur Darst. des o-Dibrombenzols liefern in der Hauptmenge die p- u. in geringer Menge die o-Verbb., deren Trennung entweder gar nie vollständig gelang (RIESE) oder nur zu sehr geringen Ausbeuten führte (KÖRNER). In guter Ausbeute u. vollständig reinem Zustande erhält man o-Dibrombenzol nach Vf. auf folgendem Wege: Es wird zunächst durch Behandeln von Monobrombenzol mit Salpetersäure (D. 1,53, Eiskühlung) die p-Stelle durch die Nitrogruppe besetzt. Das p-Nitrobrombenzol (F. 126—127°, wl. in A.; 80% Ausbeute) wird von der in geringerer Menge (20%) entstehenden o-Verb. (l. in A.) mittels A. getrennt. Bei der nun folgenden Bromierung (im geschlossenen Rohr bei Ggw. von Eisenchlorid) des p-Nitrobrombenzols wirken Brom und die Nitrogruppe im gleichen Sinne auf das zweite Bromatom ein, so daſs dieses in o-Stellung zu dem anderen tritt. Das so erhaltene Dibromnitrobenzol, $C_6H_3Br_2NO_2$ (F. 58—59°, weiſse Nadeln, resp. Prismen oder Blättchen, ll. in A. u. Eg.) ist identisch mit dem von KÖRNER (Jahresbericht d. Ch. 1875. 305) erhaltenen Körper u. liefert nach der Red. mit Sn u. HCl u. Behandeln mit Äthylnitrit das *o-Dibrombenzol*, $C_6H_4Br_2$ (K. 224°; E. —5°; F. —1°, stark lichtbrechende

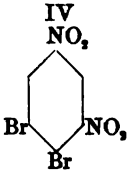
Fl.). — (m-Dibrombenzol erstarrt in einer Kältemischung von CO_2 und Ä. u. schm. bei +1 bis +2°.) — Derivate des o-Dibrombenzols: 1. α-Dinitrodibrombenzol I (F. 114—115°, weifse Nadeln aus Eg., resp. A., CS_2, PAe.), erhalten durch Nitrieren des o-Dibrombenzols mit HNO_3 (D. 1,53) u. konz. Schwefelsäure. Die beiden Nitrogruppen stehen in o-Stellung zu einander, da: a) das durch Red. erhaltene Dibromphenylendiamin, II (F. 137°, weifse Nadeln), die Rkk. des o-Phenylendiamins (rubinrot mit Fe_2Cl_6; dunkelrot mit $K_2Cr_2O_7$; Chinoxalinverbindung, $C_{20}H_{10}Br_2N_2$, F. 286°, schwefelgelbe Nadeln aus Chlf.), zeigt, und b) durch alkoh. Ammoniak eine der beiden Nitrogruppen leicht reduziert (charakteristisch für o-Dinitrogruppen) wird, wobei Dibromnitroanilin, III (F. 204—205°, orangegelbe Nadeln) entsteht:

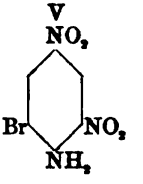






Durch Elimination der Amidogruppe letzterer Verb. gelangt man wieder zu dem ursprünglichen o-Dibromnitrobenzol. Da nun dieses nach der Red. u. darauffolgender Nitrierung ein Dibromnitroanilin (F. 202°, orangegelbe Nadeln) liefert, das mit dem oben beschriebenen Dibromnitroanilin (F. 204—205°) identisch (?) erscheint, so sind obige Konstitutionsformeln bewiesen. 2. β-Dinitrodibrombenzol, IV (F. 71°, rhombische Tafeln aus CS_2, Eg.; ll. in Eg. u. A.), erhalten neben der α-Verb., liefert beim Erhitzen (110—130°; 2 Stunden; Einschmelzrohr) mit alkoh. Ammoniak Dinitrobromanilin, V (F. 153°, schwefelgelbe Nadeln aus A.). Dieses spricht gegen eine o-Dinitroverb., so dafs die m-Verb. vorliegt, was u. a. mit der leichten Substituierbarkeit eines Br durch NH_2 übereinstimmt.





(MCh. **11**. 329—49. 25/9. [17/7.] Wien. Chem. Univ.-Lab. d. Prof. v. BARTH.) WACHTER.

W. Autenrieth, *Notiz über Benzol- und Äthylsulfinsäure.* Gelöste oder noch feuchte Benzolsulfinsäure wird leicht zu Benzolsulfonsäure oxydiert, vollständig trockene, reine Benzolsulfinsäure ist aber ziemlich beständig. Eine äufserst beständige Verb. ist das benzolsulfinsaure Natrium, dessen wss. konz. Lsg. einen Tag lang auf 180° erhitzt werden konnte, ohne dafs eine merkliche Zers. eingetreten war. — Die Äthylsulfinsäure erhält man am besten auf folgende Weise: Äthylmerkaptan wird durch Schütteln mit Kaliumpermanganatlsg. (4 Mol.) zu äthylsulfonsaurem Kalium oxydiert, die Fl. abgedampft u. der Rückstand mit A. ausgekocht. Das trockene Kaliumsalz wird mittels PCl_5 in Äthylsulfochlorid (gelblich, schweres Öl) übergeführt, das dann in alkoh. Lsg. durch Zinkstaub das Zinksalz der Äthylsulfinsäure liefert. Das aus letzterem mittels Natriumcarbonat gewonnene Natriumsalz (l. in A.) wird am besten trocken im Exsikkator aufbewahrt. Die freie Äthylsulfinsäure ist leicht oxydierbar und verhält sich demnach wie die Benzolsulfinsäure. (A. **259**. 362—64. 6/9. [1/7.] Freiburg i. B. Chem. Lab. von Prof. E. BAUMANN.) WACHTER.

Carl Böttinger, *Über Isogallussäurephenylhydrazid.* Das Hydrazid des Tannins wird beim Erhitzen (120°, 2 Stunden, Einschmelzrohr) mit wss. Salzsäure (10%ig)

glatt in Gallussäure und Phenylhydrazin gespalten, weshalb Verf. dasselbe mit dem Namen Isogallussäurephenylhydrazid bezeichnet. Die nahe Beziehung beider Körper ergiebt sich aufserdem aus der Umwandlung des Tannins, $C_{14}H_{12}O_{10} + H_2O$ (lufttrocken) in Gallussäureamid beim Erwärmen mit Blausäure und aus dem gleichen Reduktionsvermögen beider Hydrazide gegen alkal. Kupferlsg. Das Isogallussäurephenylhydrazid geht beim Erhitzen (100°) mit Essigsäureanhydrid in eine sehr veränderliche Acetverb. über, welche beim Versuch, sie zu reinigen, die Eigenschaft verliert, mit Natronlauge grünblau zu werden. Die alkal. Lsg. des Isogallussäurephenylhydrazids giebt beim Kochen ein prachtvolles Farbenspiel durch Verschwinden und Wiedereintritt der grünblauen Färbung, hierbei tritt schwacher Geruch nach Anilin auf, es entwickelt sich etwas Ammoniak, später chinolinartig riechende Dämpfe und ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan wird rotgelb gefärbt. Eine alkal. Lsg. des Gallussäurephenylhydrazids riecht beim Kochen schwach nach Phenylhydrazin, entwickelt erst später Ammoniak und basische Bestandteile, welche den Fichtenspan nicht charakteristisch färben. Das Verhalten beider Hydrazide erinnert an die vom Verf. (1878) am Acetylenharnstoff gemachten Beobachtungen, ferner an die Benzaldoxime Beckmann's und die Benziloxime Victor Meyer's. (A. **259**. 373—77. 6/9. [1/7.] Worms.) Wachter.

Th. Curtius, *Über Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) N_3H.* Zu der ersten Mitteilung über diese Verb. (**90**. II. 810) sei nach der nun vorliegenden Originalarbeit folgendes nachgetragen. Wie aus Chlorammonium u. Natriumnitrit Stickstoff entsteht, müfste aus Hydrazinchlorhydrat u. Natriumnitrit sich Azoimid bilden:

$$NH_4Cl + NO_2Na = N_2 + 2H_2O + NaCl$$

$$\begin{matrix} NH_2HCl \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + NO_2Na = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!NH + 2H_2O + NaCl.$$

Die Rk. gelingt aber nicht direkt, sondern bei Einw. von Natriumnitrit auf das Benzoyl- u. auf das Hippurylhydrazin, indem zunächst Benzoyl-, resp. Hippurylazoimid entstehen.

Aus Benzoylglykolsäureester u. Hydrazin entstehen nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2N_2H_4 =$$
$$C_6H_5.CO.NH.NH_2 + NH_2NH.CH_2.CO_2H + H_2O\ (?).$$

Benzoylhydrazin u. Amidoglykokoll oder *Hydrazinessigsäure*. Das erstere scheidet sich aus dem Reaktionsprodukte zuerst in Blättern vom F. 112° aus, es reduziert Fehling'sche Lsg. in der Kälte, ist zl. in k. W. u. k. A. u. die Lsg. reagiert neutral. Bei Behandlung mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd entsteht *Benzoylbenzalhydrazin*, $C_6H_5.CONHN:CH.C_6H_5$, F. 203°. Wird Benzoylhydrazin gekocht, so entweicht N_2H_4 u. es entsteht *symmetrisches Dibenzoylhydrazin*, F. 233°:

$$2C_6H_5.CONH.NH_2 = C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + N_2H_4.$$

Beim Kochen desselben mit Säuren oder Alkalien entstehen Hydrazin u. Benzoësäure. Fügt man zur wss. Lsg. von Benzoylhydrazin ein Molekül Natriumnitrit u. säuert die abgekühlte Lsg. mit Essigsäure an, so scheidet sich *Benzoylazimid (Stickstoffbenzoyl)*, $C_6H_5.CO.N<\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$, aus, ein mit Wasserdämpfen unzers. flüchtiger, bei 29 bis 30° schm., bei höherer Temperatur mit schwacher Detonation explodierender Körper, der in W. unl., in Ä. ll., in A. zl. ist, neutral reagiert u. beim Kochen mit Alkalien in Stickstoffalkali u. Benzoësäuresalz zerfällt. Die neben dem Benzoylhydrazin aus Hydrazin u. Benzoylglykolsäureester gebildete *Hydrazinessigsäure* hat F. 93°, ist all. in k. W., ll. in A., unl. in Ä., schmeckt süfs u. kühlend, reagiert neutral, reduziert Fehling'sche Lsg. in der Wärme, ammoniakalische Silberlsg. in

der Kälte u. zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in Glykolsäure und Hydrazin; mit Benzaldehyd tritt sie zu der *Benzalhydrazinessigsäure*, $C_6H_5.CH:N.NH.CH_2.COOH$, zusammen, einen in W. wl., in k. A. ll., in h. Ä. wl. Körper vom F. 156,5°.

Wenn man zur h. alkoh. Lsg. von Hippursäureester Hydrazinhydrat giebt, so entsteht fast in theoretischer Ausbeute *Hippurylhydrazin:*

$$C_6H_5.CONH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2H_4 = C_6H_5.CONH.CH_2.CO.NH.NH_2 + C_2H_5OH.$$

Der Körper ist zl. in k. W., ll. in h. W. u. h. A., wl. in Ä., hat F. 162,5°, zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in Hippursäure u. Hydrazin u. bildet beim Schütteln mit Benzaldehyd in wss. Lsg. *Hippurylbenzalhydrazin*, $C_6H_5.CONH.CH_2.CONH.N:CH.C_6H_5$, F. 182°. Bei Behandlung mit Natriumnitrit u. Essigsäure entsteht nicht Hippurylazoimid, sondern ein bei 98° schm. Körper, der die Liebermann'sche Rk. giebt u. wahrscheinlich *Nitrosohippurylhydrazin* oder *Nitrosohydrazinhippursäure* ist. Er zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Hippursäure u. Azoimid, beim Kochen mit W. in ein indifferentes Gas u. eine noch nicht näher untersuchte, schwer l. Substanz. Aus dem Nitrosamin stellt man die *Stickstoffwasserstoffsäure* am bequemsten dar, indem man es mit alk. A. erhitzt u. zur alk. Lsg. tropfenweise H_2SO_4 fügt, dabei destilliert das Azoimid mit den Wasserdämpfen über. Man läfst das Destillat in neutrale Silberlsg. fliefsen, wäscht das ausgefällte Stickstoffsilber gut aus und trocknet es bei 60—70°, was ohne Gefahr geschehen kann. Aus dem Silbersalze wird die freie Säure durch verd. H_2SO_4 abgeschieden. Das Azoimid ist ein Gas von furchtbar stechendem Geruche, es wird von Wasserdämpfen lebhaft absorbiert; in seinen Eigenschaften läfst es sich mit der HCl am besten vergleichen, aus Silber- u. Merkurosalzen fällt aus verd. salpeters. Lsg. Stickstoffsilber, N_3Ag, resp. Stickstoffkalomel, $(N_3)_2Hg_2$. Das Stickstoffsilber unterscheidet sich vom Chlorsilber nur durch die Beständigkeit gegen das Licht u. durch die heftige Explosion beim Erhitzen. Auch die wss. Lsg. der freien Säure ist heftig explosiv u. kann ohne die gröfste Gefahr nicht über 27% eingeengt werden. Eine 7%ige wss. Lsg. l. Eisen, Zink, Kupfer, Aluminium, Magnesium unter heftiger Wasserstoffentwickelung auf, u. eine konzentriertere Lsg. scheint auch Gold u. Silber anzugreifen. Stickstoffbarium, N_6Ba, ist ll. in W. u. krystallisiert wasserfrei; es verpufft ohne heftige Detonation mit grünem Lichte, Stickstoffkupferoxydul u. Stickstoffeisenoxydul bilden unl. rote, sehr explosive, krystallinische Ndd., Stickstoffnatrium, N_3Na, u. Stickstoffammonium, N_4H_4, sind ll. und krystallisieren wasserfrei, aber nicht regulär.

Vielleicht gelingt es, durch Reduktion des aus Hippursäure gewonnenen Nitrosamins u. Spaltung der dann entstehenden Amidohydrazinverb. das Triamid, $NH_2.NH.NH_2$, das „Propan" der Stickstoffwasserstoffverbb. zu erhalten u. von diesem dann zu noch höheren Verbb. zu gelangen, indem Stickstoffreste wie Alkoholradikale in beliebiger Anzahl aneinander gereiht würden. (B. **23**. 3023—33. Kiel 16/8.)

Bodländer.

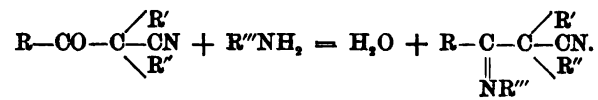
A. Hutchinson, *Notiz über die Reduktion von aromatischen Amiden.* Die Amide solcher aromatischer Säuren, in welchen die Carbonylgruppe direkt an den Benzolkern gebunden ist, werden durch Natriumamalgam in saurer Lsg. leicht in die entsprechenden Alkohole verwandelt; dagegen können diejenigen Amide, in denen, wie beim Phenylacetamid, die Gruppe $CONH_2$ an eine Seitenkette gebunden ist, durch Natriumamalgam nicht reduziert werden. Nach den Untersuchungen von E. Fischer werden die Amide der Fettsäure ebenfalls nicht durch Natriumamalgam reduziert. (JCh. **57**. 957. Würzburg.)

Bodländer.

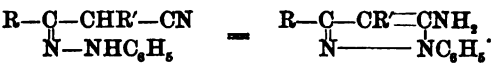
L. Bouveault, *Einwirkung aromatischer Amine und von Phenylhydrazin auf*

die β-Ketonitrile. Vf. hat in einer früheren, gemeinsam mit HANRIOT ausgeführten Arbeit (89. II. 120) angegeben, daſs sich Methylpropionylacetonitril mit gewissen aromatischen Aminen u. mit Phenylhydrazin unter Austritt eines Moleküles W. kondensiert. Mit o-Toluidin erhält man ein krystallisierendes, bei 125° schm. Prod., welches in A. l., in Ä. u. W. unl. ist. Die Verb. mit β-Naphtylamin krystallisiert in Nadeln, schm. bei 121° u. ist l. in Bzl., beinahe unl. in Ä. Mit Mesidin erhält man ein dem vorigen analoges Prod., welches bei 114—115° schm. Was die Formeln dieser Verbb. anlangt, so muſs man z. B. dem Anilinderivat eine der folgenden beiden Formeln geben:

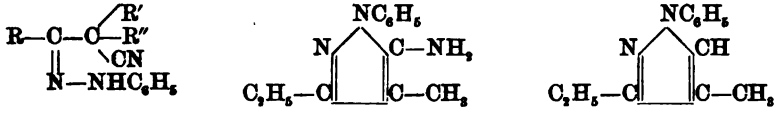
Nun verbindet sich Methylanilin selbst nach mehrtägigem Erhitzen nicht mit Methylpropionylacetonitril, während das höhere Homologe des letzteren sich sehr leicht mit o-Toluidin zu einem flüssigen, bei 266° sd., mit den beschriebenen Verbb. ganz analogen Körper verbindet, u. diese beiden Verss. stehen in Widerspruch mit der Formel II u. in Einklang mit I. Vf. nimmt daher letztere an u. bezeichnet das Anilinderivat als *Phenylimidomethylpropionylacetonitril.* Die Verss. mit den verschiedensten Nitrilen u. aromatischen Aminen zeigen, daſs die Rk. allgemein ist u. nach folgender Gleichung verläuft:



Während alle aromatischen Amine in derselben Weise auf alle β-Ketonitrile einwirken, giebt das Phenylhydrazin ganz verschiedene Prodd., je nachdem das fragliche Nitril die Formel R—CO—CHR′—CN oder R—CO—CR′R″—CN besitzt. Während in dem letzteren Falle sich einfach ein Hydrazon von der Formel III bildet, entsteht in dem ersteren ein Pyrazolderivat. Man kann annehmen, daſs zuerst Bildung eines Hydrazons eintritt, welcher eine molekulare Umwandlung folgt:



Geht man von dem Methylpropionylacetonitril, C_2H_5—CO—CH.CH_3—CN aus, so erhält man das *Phenyläthylmethylamidopyrazol* (IV), welches bei 330° ohne Zers. sd. Man kann dasselbe in prachtvollen, farblosen, hexagonalen Prismen erhalten, welche bei 81° schm. u. in fast allen Lösungsmitteln l. sind. Die Verb. ist eine sehr energische Base, deren Acetat von W. nur unvollständig dissociiert wird. Mit Natriumnitrit u. Salzsäure erhält man ein Diazochlorid in Gestalt eines gelben Pulvers, welches leicht unter N-Entwickelung von A. zers. wird. Der entstehende Körper ist *Phenyläthylmethylpyrazol* (V), welches CLAISEN u. MEYEROWITZ (90. I. 255) bereits



erhalten haben, u. welches Vf. durch seinen K. (283—284°) u. durch seine Analyse mit dem genannten Prod. dieser Autoren identifiziert hat. Zersetzt man das Diazoprod. statt durch A. durch W., so erhält man das entsprechende Oxypyrazol, welches

bei 104° schm. Das Diazoderivat verbindet sich mit alkal. Phenaten u. aromatischen Aminen u. liefert krystallisierende Azofarbstoffe, welche Vf. näher untersuchen wird. (Cr. **111**. 572—74. [20/10.*].) SACHSSE.

Th. Curtius, *Chemische Notizen.* Um freies *Diazobenzol* darzustellen, fügte Vf. vorsichtig zu Diazobenzolsulfat Barytw. u. nahm mit Ä. auf. Weder beim Zufügen des Alkalis, noch beim Extrahieren mit Ä. oder beim Destillieren mit Wasserdämpfen fand eine Abspaltung von gasförmigem Stickstoff statt. Trotzdem enthielt die dabei dargestellte Base auf drei Benzolreste nur zwei Stickstoffatome. Die Base ist sehr flüchtig, hat starken, an Rosenwasser erinnernden Geruch, ist bei gewöhnlicher Temperatur fl. u. hat F. —3°. Nebenprodd. bilden sich nicht in nennenswerter Menge. Auch der aus dem schwefelsauren Salze des m-Diazobenzoësäureäthylesters auf analoge Weise ohne wahrnehmbaren Stickstoffverlust bereitete Körper ist kein freier Diazobenzoësäureäther, sondern enthält weniger Stickstoff. Diamid wurde bei den Rkk. nicht abgespalten, es kann also auch hierdurch nicht der Stickstoffverlust erklärt werden. Bei Reduktion des aus Diazobenzolsulfat erhaltenen Körpers durch Aluminiumfeile in alk. Lsg. entstand eine Substanz, welche F. 152,5° des Benzylidenphenylhydrazins besitzt. Durch Einw. gleicher Moleküle trockenen, salzsauren Anilins oder m-Amidobenzoësäureesters auf Silbernitrit in einem indifferenten Medium entstand kein Diazobenzol, sondern Diazoamidobenzol, bez. Diazoamidobenzoësäureester. Bei Bereitung von Diazobenzolkalium u. Diazobenzolsilber nach der von GRIESS gegebenen Vorschrift wurden Präparate erhalten, die alle für dieselben angegebenen Eigenschaften besitzen, aus denen sich auch Diazobenzolsulfat darstellen läßt, die ferner den berechneten Kalium- u. Silbergehalt besitzen, aber nur $^2/_3$ des für Diazobenzolkalium oder das Silbersalz berechneten Stickstoffes. Eine Erklärung hierfür vermag Vf. zur Zeit nicht zu geben.

Brenztraubensäure geht, mit Hydrazin versetzt, in *α-hydrazopropionsaures Hydrazin*, $CH_3C.C\left[<^{NH}_{NH}\right]COOH.N_2H_4$, F. 160°, über, u. Brenztraubensäuremethyläther liefert *α-Hydrazopropionsäuremethyläther*, F. 82°. Der letztere Körper geht beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in kalter Benzollsg. in *α-Diazopropionsäuremethyläther*, K_{22}. 53—55°, über; derselbe A. wurde auch aus α-Amidopropionsäuremethyläther mittels Natriumnitrit bereitet, u. hierdurch ist der Beweis geliefert, daſs in den Diazofettsäuren die beiden Stickstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind.

Beim Kochen der Lsg. von Benzamid in Bzl. u. von Dibenzamid in Xylol, sowie von Acetamid in Bzl. mit Natrium entsteht unter starker Wasserstoffentwickelung *Benzamidnatrium*, $C_6H_5.CONH.Na$, *Dibenzamidnatrium*, $(C_6H_5.CO)_2NNa$, u. vielleicht *Diacetamidnatrium*, $(CH_3.CO)_2NNa$. Es gelang nicht, wie beabsichtigt war, durch Einw. von Jod auf die beiden ersten Körper unter Ausscheidung des Jods als NaJ zum Diazobenzoylhydrazin, resp. Benzoylazin zu gelangen; es bildeten sich vielmehr Additionsprodd. von inkonstanter Zus., deren F. bez. 110—112° u. 118—120° ist. Durch Digerieren von Benzamidnatrium, welches in trocknem Ä. suspendiert ist, mit Chlorbenzoyl bildet sich neben Dibenzamid *Tribenzamid*, $(C_6H_5.CO)_3N$, in W. u. k. A. unl. Nadeln vom F. 202°. (B. **23**. 3033—41. Kiel.) BODLÄNDER.

Oskar Widman, *Über die Konstitution der Cumenylpropionsäure. II.* Vf. hat **89**. II. 683 auf den Widerspruch hingewiesen, der darin liegt, daſs aus o-Nitropropylzimmtsäure gebildete Propylbenzoësäure ein normales Propyl enthalten müſste, weil die o-Nitropropylzimmtsäure der o-Nitrocumenyl-(Isopropylphenyl-)akrylsäure isomer ist, während die Identität mit auf drei anderen Wegen erhaltener Cumenylpropionsäure für das Vorliegen einer Isopropylverb. spricht. Es hat sich nun herausgestellt, daſs die sog. o-Nitrophenylzimmtsäure nur ein Gemenge von o- u. m-Nitrocumenyl-

akrylsäure, etwa im Verhältnis 2 : 1, ist. Es liegt ein ähnlicher Fall von Zusammenkrystallisieren vor, wie bei den Thiophensäuren etc. Demnach ist die bei 75,5° schm. *Cumenylpropionsäure* ein Isopropylderivat, ebenso das daraus gewonnene, bei 134 bis 135° schm. *Propylhydrocarbostyril*, welches besser *Hydrocumostyril* genannt wird. Auch ist die durch Oxydation von Cumenylpropionsäure gewonnene, bisher als *o-Nitropropylbenzoësäure* bezeichnete Säure nichts anderes als m-Nitrocuminsäure. (B. **23**. 3076—80. 27/10. [15/10.].) WAGNER.

Oskar Widman, *Über die Umlagerungen des Propyls in Isopropyl innerhalb der Cuminreihe.* Verf. hat **89**. II. 758 mitgeteilt, daſs β-Cumol- und p-Dipropylbenzolsulfamid:

$$C_6H_3(SO_2NH_2)_2{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_3(SO_2NH_2){<}\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\\CH_2.CH_2.CH_3\end{matrix}$$

ein verschiedenes Verhalten bei der Oxydation zeigen. Beide gehen zwar in die Carbonsäure eines Propylbenzolsulfamids über, aber bei der Oxydation des β-Cymol (p-Methylpropylbenzol) sulfamids wird gleichzeitig die Propyl- in eine Isopropylgruppe übergeführt. Ähnlich verhält sich Cymol (p-Propylmethylbenzol), welches p-Isopropylbenzoësäure liefert, während p-Dipropyl- u. p-Propylisopropylbenzol die p-Propylbenzoësäure liefern. Vf. hat nun untersucht, ob bei Oxydation einer in p-Stelle zum Propyl befindlichen Äthylgruppe eine Umwandlung des Propyls erfolgt. Die Propylgruppe bleibt auch hier unverändert, das Methyl äuſsert also Ausnahmswirkung, ein Umstand, der Verf. zu erneuter Unters. des Cymols und seiner Derivate veranlaſst. *p-Äthylpropylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)CH_2.CH_2CH_3$, aus p-Brompropylbenzol, Bromäthyl u. Na, fl., K_{765}. 202—205° (c) D_{19}. 0,867, riecht cymolähnlich, bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,07) entsteht Propylbenzoësäure u. etwas p-Äthylbenzoësäure, Chamäleon erzeugt in saurer und alkal. Lsg. ausschlieſslich Terephtalsäure. Durch Sulfurierung von p-Äthylpropylbenzol entstanden zwei Sulfonsäuren, deren Amide durch wiederholte Krystallisation aus verd. A. und Auslesen getrennt wurden. *p-Äthylpropyl-α-sulfamid*, $C_6H_3(C_3H_7)^4(C_2H_5)^1(SO_2NH_2)^2$, platte Nadeln aus verd. A. oder Lg.-Bzl., F. 112—113°, sll. in A. u. Bzl.; *p-Äthylpropylbenzol-β-sulfamid*, $C_6H_3(C_3H_7)^4(C_2H_5)^1(SO_2NH_2)^3$, würfelartige Krystalle, F. 108°, sll. in A. u. Bzl. Das α-Amid geht durch CrO_3 in Sulfaminäthylbenzoësäure, $C_6H_3(COOH)^4(C_2H_5)^1(SO_2NH_2)^2$ über, das α-Amid in Sulfaminpropylbenzoësäure, $C_6H_3(CH_2.CH_2.CH_3)^4.(COOH)^1(SO_2NH_2)^3$. Dieser Oxydationsverlauf bestätigt REMSEN's Satz von der schützenden Einw. saurer Gruppen auf in o-Stelle damit verbundene Seitenketten. (B. **23**. 3080—88. 17/10. [15/10.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Jahns, *Über die Alkaloide der Arekanuſs.* Vf. beschrieb **90**. I. 162 die Darstellung zweier Alkaloide, des *Arecolins* und *Arecains* aus den Nüssen von Areca Catechu. Eine dritte Base hat sich als Cholin erwiesen. Über diese Verbb. wird weiteres mitgeteilt.

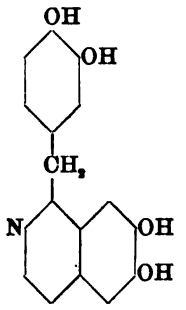
1. *Cholin.* Das *Cholinplatinchlorid* ist nicht trimorph, die von HUNDESHAGEN (H. I. 941) bei langsamer Krystallisation beobachteten Tafeln sind nicht rhombisch, sondern monoklin, wie die bei schneller Ausscheidung entstehenden Prismen; die Oktaeder gehören einem Salze an, welches 1 Mol. H_2O enthält. Cholinplatinchlorid schm. bei 225°, Cholingoldchlorid bei 244—245°.

2. *Arecolin.* Die Base wird durch Erhitzen mit konz. HCl (D. 1,2) bei 150 bis 160° zersetzt, noch leichter durch Kochen mit JH (D. 1,7). Chlor- oder Jodmethyl wird abgespalten und es entsteht eine dem Arecain isomere Base *Arecaidin*. Diese Base geht durch Methylierung wieder in Arecolin über. Arecaidin wird auch durch starke Basen aus Arecolin freigemacht, weshalb zur Isolierung der Arecaalkaloide aus den Nüssen die früher empfohlene Verwendung von Kalkmilch nicht vorteilhaft scheint.

Arecaidin, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, 4- u. 5seitige Tafeln, ll. in W. u. verd. A., kl. in A., unl. in Ä., Chlf., Bzl., reagiert in konz. Lsg. schwach sauer, F. 222—223° unter Zers., nicht giftig; *Arecaidinplatinchlorid*, $(C_7H_{11}NO_2)_2H_2.PtCl_6$, gelbe Oktaeder, F. 208—209° u. Zers., *Arecaidingoldchlorid*, $C_7H_{11}NO_2H_2AuCl_4$, 4seitige Prismen aus h. HCl, F. 197—198°. Die Methylierung gelingt nicht durch KHO und CH_3J oder KHO u. KSO_3OCH_3, wohl aber durch Übergießen des Arecaidins mit Methyl-A. u. Sättigen mit HCl. Analog wurde die Verb. äthyliert, das so gewonnene *Homarecolin*, $C_9H_{15}NO_2$, ist dem Arecolin sehr ähnlich und wie dieses giftig, $(C_9H_{15}NO_2).H_2PtCl_6$, ist eine amorphe, orangerote Masse.

Nach allem muß das Arecaidin als eine Carbonsäure, $C_6H_{10}N.COOH$, betrachtet werden. (B. **23**. 2972—78. 27/10. [1/10.] Göttingen.) WAGNER.

Karl Krauß, *Zur Kenntnis des Papaverolins*. Bei Einw. konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf Papaverin wird nach G. GOLDSCHMIDT unter Ersatz der Methoxyle durch Hydroxyle das *Papaverolin:*



resp. dessen HJ-Salz erhalten, aus welchem die Base selbst mittels Natriumdicarbonat abgeschieden wird. Vf. unterwarf diesen Körper einer eingehenden Untersuchung und fand hierbei folgendes: *Papaverolin*, $C_{16}H_{13}NO_4 + 2H_2O$ (Zers. von 150° an unter Schwärzung, weiß, krystallinisch, ll. in verd. Mineralsäuren, Essigsäure, Glycerin; fast unl. in Ä. u. Chlf., unl. in Bzl., PÄ., W.), wird aus der wss. Lsg. des Jodhydrats durch eine mit CO_2 gesättigte Natriumdicarbonatlsg. bei Abwesenheit freier HJ-Säure weiß u. krystallinisch, bei Anwesenheit dieser Säure gefärbt gefällt. Die Fällung tritt auch bei Zusatz von Natriumacetat ein, nur bestand hierbei einmal der Nd. aus dem *Ammoniumhydroxyd dieser Base*, $C_{16}H_{13}NO_4HOH$ (Zers. unter Schwärzung von 140° an, amorph). — Reaktionen des Papaverolins: a) Die verd. alkoh. Lsg. wird mit wenig Kalilauge blau, mit viel Kalilauge dunkelrot-violett. Die Farbe schlägt durch überschüssige Salzsäure in braun um u. wird durch KOH wieder blau; b) Soda fällt die Base, löst dieselbe aber beim Überschuß wieder mit grüner Farbe auf, c) Natriumdicarbonat löst die gefällte Base nicht wieder, d) Silbernitrat giebt beim Erwärmen mit dem HCl-Salz einen Silberspiegel; e) Eisenchlorid färbt rotbraun. — Salze des Papaverolins: a) *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{13}NO_4HCl + H_2O$, weiße Nadeln, ll. in h. W.; b) *neutrales Sulfat*, $(C_{16}H_{13}NO_4)_2H_2SO_4 + 8^1/_2H_2O$, wl. in reinem W.; c) *neutrales Oxalat*, $(C_{16}H_{13}NO_4)_2C_2H_2O_4 + 3H_2O$, Nadeln, l. in h. W. — Über Zinkstaub in einer Glasröhre bei ziemlich kräftigem Wasserstoffstrom destilliert, lieferte Papaverolin folgende Produkte. 1. Einen hellgelben krystallinischen Körper (F. 234—235°, ll. in Eg., l. in A., A., PAe., Bzl.), der seiner Zus. nach wahrscheinlich aus zwei Mol. Benzylisochinolin, $C_{16}H_{13}N$, unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstanden ist; 2. *α-Methylisochinolin*, $C_{10}H_9N$, von welchem Verf. das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$ (F. 229°, orangegelb, krystallin.) und das *Pikrat* (F. 208—210°, hellgelb, krystallin.) darstellte. — (γ-Methylisochinolin: Chloroplatinat (F. 253,5°, Pikrat, F. 194—195°, s. **88**. 1158). (MCh. **11**. 350—62. 25/9. [17/7.] Wien. Chem. Univ.-Lab. des Prof. v. BARTH.) WACHTER.

H. Kronberg, *Neue Süßstoffe*. Vf. berichtet über neue derartige Stoffe, welche von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebracht worden sind. BERLINERBLAU hat über einen neuen Süßstoff der aromatischen Reihe $C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.NH_2$ Mitteilung gemacht, deren o-Verb. geschmacklos ist, während der analoge schwefelhaltige Körper $C_6H_4.OC_2H_5.NH.CS.NH_2$ bitter schmeckt. CAZENEUVE hat einen ausge-

sprochen süfsschmeckenden *Amidokampher* beschrieben, GRIMAUX ein süfsschmeckendes *Nitropyruvinureïd*, und FRANCHIMONT erinnert daran, dafs auch der *Dimethylharnstoff* süfs sei. Vf. beschreibt die Darst. dieser Körper nach den Angaben der genannten Autoren. (DZJ. **15**. 959—60. 1/8.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Seydel, *Die Gefahr der Bleirohrverwendung in den Wasserleitungen.* Vf. bespricht die in den letzten Jahren erschienenen Abhandlungen über die Aufnahme von Blei seitens des Leitungswassers aus bleiernen Röhren, u. kommt hierbei, nachdem er selbst Versuche über W. aus Torfboden angestellt hatte, zu folgenden Ergebnissen: Die Bedingungen, unter denen sich Blei l., sind zwar in einzelnen Fällen klar gelegt (in den Städten Dessau und Offenbach, **87**. 1384; **88**. 1215; **87**. 595), in anderen Fällen aber keinesfalls genügend bekannt. Dafs eine harte Beschaffenheit des W. über 7° der gebräuchlichen Skala der Leg. ungünstig, ja fast hinderlich ist, scheint aus den Erfahrungen hervorzugehen; ob andere Ursachen dabei mitwirken, ist noch nicht genügend erforscht, erscheint aber nicht unwahrscheinlich. Jedenfalls ist es geboten, bei plötzlichen Veränderungen des W., namentlich in neuen Rohrleitungen, eine Prüfung des lange in den Bleiröhren stehenden W. vorzunehmen. Die andere Kategorie umfafst die Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Aufsenfläche der Röhren, die mittelbar durch Eindringen von Luft wiederum günstig auf die Leg. oder mechanische Abtrennung kleiner Bleipartikelchen wirken kann; hierbei müssen als stark korrodierend von aufsen bezeichnet werden: Cement, besonders in feuchter Beschaffenheit, feuchter Kalkmörtel, stark mit organischen Bestandteilen imprägnierte, feuchte Erde u. dann Fll. u. Dämpfe, die mit Blei ll. Salze bilden, vor allem: Essig, Essigdämpfe, aber auch Alkoholdämpfe und vielleicht auch stark kohlensäurehaltige Luft, z. B. in Gärkellern etc. Trotz aller dieser Nachteile bleiben die Bleiröhren beim Stande unserer heutigen Technik das am häufigsten benutzte Material für sog. Hausanschlüsse, und kann deren Gefährlichkeit, resp. ihr Nachteil durch genügende Berücksichtigung aller durch die Erfahrung gegebenen Lehren bei gehöriger Vorsicht auf ein Minimum herabgemindert werden. Einen vollständig brauchbaren Ersatz haben bis jetzt weder die innen verzinnten Bleiröhren, noch die besonders präparierten Eisenröhren, die das W. ebenfalls ungünstig beeinflussen, geben können. (Vger. **53**. 146—56. Königsberg i. P. Vortrag im Ver. f. Heilk.) PROSKAUER.

Carl Schlatter, *Der Einfluſs des Abwassers der Stadt Zürich auf den Bakteriengehalt der Limmat.* Das der Unterss. unterzogene Stromgebiet vom Zürichsee an bis Dietikon umfafst 14 km. Der Bakteriengehalt des Zürichsees ist ein ziemlich konstanter, meist zwischen 100—200 Keime im Kubikzentimeter sich bewegender. (BERTSCHINGER, **89**. II. 607). Die unterhalb der Stadt vor dem Einlauf des Schmutzwassers geschöpften Proben zeigen, dafs die Bakterienzahl des Limmatwassers schon während seines Durchfliefsens durch die Stadt zunimmt. Verunreinigungen in diesem Mafse sind in gröfseren Städten auch bei tadelloser Kanalisation nicht zu vermeiden. Nach Aufnahme des städtischen Schmutzw. bei Wipkingen steigt die vorher noch 1000—2000 betragende Keimzahl auf $^1/_2$ Million und noch mehr Keime im Kubikzentimeter. Wasserstand, Temperatur u. Niederschläge sind hierbei stark ins Gewicht fallende Faktoren. Je weiter die Proben unterhalb der Wipkinger Brücke entnommen wurden, um so geringer wurde in der Regel der Keimgehalt. Bei Dietikon ist der Keimgehalt häufig wieder auf die vor Wipkingen, d. h. vor dem Schmutzwassereinlauf erhaltenen Zahlen herabgesunken, in einzelnen Fällen sogar unter dieselben. Daraus geht hervor, dafs sich die Selbstreinigung der Limmat bis hierher schon vollzogen

hat. Das Selbstreinigungsgebiet vergrößerte sich mit wachsender Stromgeschwindigkeit; den Schluß, daß der durch den hohen Wasserstand der Sommermonate bewirkte stärkere Verdünnungsgrad die Verhältnisse in Bezug auf das Reinigungsgebiet günstiger gestalten werde, fand Vf. ohne Berechtigung; im Gegenteil wird einerseits die Bakterienvermehrung bei den warmen Sommertemperaturen sehr viel leichter vor sich gehen, als bei den Winter- u. Frühjahrstemperaturen, andererseits wächst im Sommer mit dem durch die Schneeschmelze in den Bergen bedingten höheren Wasserstande die Abflußmenge des Limmatwassers und dem entsprechend die Stromgeschwindigkeit (als Quotient der Profilfläche in der Abflußmenge). Die in bakteriologischer Beziehung sich ausführende Selbstreinigung ist ein Sedimentierungsprozeß. Über die verschiedenen Arten der Bakterien, welche in dem durch Schmutzwässer verunreinigten Limmatw. aufgefunden worden sind, wird von anderer Seite berichtet. (ZH. **9**. 57—88. Zürich. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hobein, *Mikroorganismen in Unterkleidern*. Vf. hat Verss. darüber angestellt, ob die zu Unterkleidern zur Verwendung kommenden Zeugstoffe beim Tragen auf der Haut einen wesentlichen Unterschied zeigen in der Fähigkeit, Mikroorganismen in sich aufzunehmen, u. welche Eigenschaften der Stoffe es sind, welche diese Fähigkeit vergrößern, bezw. verkleinern. Aus dem Keimgehalt getragener Stoffe wird man alsdann einen Rückschluß auf den Gehalt derselben an Schmutzstoffen überhaupt machen können. Zur Feststellung des Keimgehaltes diente die Plattenmethode. Bei Vorverss. zeigte es sich, daß der Keimgehalt von Stoffen, welche vor Nässe u. Staub geschützt aufbewahrt worden waren, abnahm. Die Keime gelangen fast ausschließlich an Staubteilchen (Schmutzpartikelchen u. Hautschüppchen) haftend in die Unterkleidung, und zwar am häufigsten dadurch, daß sie sich in den Zwischenräumen zwischen den Fäden und Fasern des Stoffes lagern u. in ihnen festgehalten werden, ferner auch, daß sie an der Oberfläche der Zeugfaser ankleben. Auf die erste Art der Aufnahme sind folgende Eigenschaften des Stoffes von Einfluß. Je mehr kleine Zwischenräume zwischen den Fäden u. den einzelnen Fasern eines Stoffes vorhanden sind, desto mehr Staubteilchen werden sich in ihm fangen. Die großen Zwischenräume zwischen den Fäden, die eigentlichen Maschen des Gewebes, sind bei vielen Stoffen viel zu weit dazu, sie haben aber insofern Einfluß, als sie den Staubteilchen den Zugang zu den inneren Teilen des Stoffes erleichtern. Am meisten setzen sich die Staubteilchen in die Unebenheiten der Oberfläche des einzelnen Fadens, in die kleinen Spalten u. Räume zwischen den einzelnen Fasern fest. Je lockerer der Faden gesponnen, der zum Stoff verarbeitet ist, je mehr Faserenden von seiner Oberfläche in die größeren Gewebsmaschen hinein u. an der Oberfläche des Stoffes hervorragen, desto mehr ist ein Stoff geeignet, Staubteilchen in sich zurückzuhalten. Stoffe, die in jeder Beziehung gleich, nur in Beziehung auf ihre Dicke verschieden sind, nehmen annähernd proportional ihrer Dicke Staubteilchen in sich auf. Für die Praxis beweisen die Verss. das, was man bisher als richtig angenommen hat, daß die glatt u. fest gewebten, leinenen u. baumwollenen Stoffe als die reinlichsten zu bezeichnen sind. Sie nehmen nicht nur die wenigsten Schmutzstoffe und Keime in sich auf, sondern lassen sich auch durch Auskochen gründlich reinigen, ohne sich bezügl. dieser Eigenschaften wesentlich zu verändern. Die Anzahl der Keime war in den am Unterschenkel getragenen Stoffen durchgehends größer, als in den am Unterleib getragenen; an den Hautschuppen am Unterschenkel sind ja auch mehr Mikroorganismen vorhanden, als an denjenigen des Unterleibes. Die Jahreszeit war ohne Einfluß auf den Keimgehalt. Eine Vermehrung der Keime durch Wachstum in der Kleidung konnte nicht beobachtet werden; eine Vermehrung durch Wachstum auf der Haut und auch wohl in dem Zeugstoffe findet nur dann statt, wenn durch gehinderte Verdunstung Haut u. Kleidung längere Zeit hindurch feucht gehalten wird. (ZH. **9**. 218—30. Stargard i. P.) PROSKAUER.

Hans Beu, *Über den Einfluſs des Räucherns auf die Fäulniserreger bei der Konservierung von Fleischwaren.* Vf. untersuchte zunächst eine Anzahl geräucherter Fleischwaren des Handels. In Mett- u. Cervelatwurst wurden zahlreiche Keime einer Bakterienart aufgefunden, im Inneren von Schinken lieſsen sich Schimmelpilze, im Schinkenfett u. a. Micr. candic., resp. Staphyloc. cereus alb. u. Proteus vulgaris, ebenso in Landmettwurst Bakterien, im sogen. Hamburger Rauchfleische Staphylokokken u. Bacillen nachweisen. Sämtliche Fleischwaren, ausgenommen das Hamb. Rauchfleisch, waren bei 20° C. geräuchert. Fischkonserven, welche bei höheren, oft 100° überschreitenden Temperaturen geräuchert zu werden pflegen, erwiesen sich auch nicht immer frei von entwickelungsfähigen Bakterienkeimen. Vf. suchte ferner zu ermitteln, ob dem Räuchern an u. für sich ein fäulniswidriger, resp. die Keime zerstörender Einfluſs zukomme. Die Ermittelungen führten zu dem Ergebnisse, daſs der heiſse Rauch entschieden eine stark desinfizierende Wirk. besitzt; die Desinfektion scheint aber keine nachhaltige zu sein, denn die Erfahrung lehrt, daſs Fischkonserven auſserordentlich zur Fäulnis neigen. In den meisten Fällen reicht die übliche Zeit der Räucherung hin, um die schnell verflüssigenden Fäulniserreger zu töten, zum mindesten aber die Kraft ihrer septischen Wirk., ihre Virulenz in dem Maſse abzuschwächen, daſs sie das Fleisch nicht zersetzen können, daſs aber die nicht, resp. nicht rasch verflüssigenden Bakterien eine längere, für die Konserven — weil den Geschmack beeinträchtigend — nicht anwendbare Zeit des Räucherns bedürfen, um vernichtet zu werden. Ferner scheint es, daſs das Fleisch durch Einsalzen vor dem Räuchern besser konserviert zu werden pflegt, als wenn es in ungesalzenem Zustande geräuchert wird. Das Salz entzieht dem Fleische die das Gewebe u. die Gewebsstücken ausfüllenden Wasserteile u. macht es so gewissermaſsen erst fähig, sich mit den im Rauche enthaltenen antifermentativen Stoffen zu imprägnieren. Ein stark desinfizierender Einfluſs scheint dem Salze nicht zuzukommen, wenigstens geht das aus den bisherigen Unterss. hervor (vgl. Forster **90**. I. 49; Petri **90**. II. 249; Freytag **90**. II. 449.) (CBk. **8**. 513—20. 545—53. Rostock, hygien. Inst.) Prosk.

A. W. v. Hofmann, *Superarbitrium der königl. wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen, betreffend Beisetzung von Branntwein zu Obstwein etc.* Die zu beantwortende Frage lautete: Bis zu welchem Maſse eine Beisetzung von Branntwein zu Obstweinen, sowie auch zu anderen, bereits von Natur alkoholhaltigen Getränken (Weinen, Bieren) durch das Interesse besserer Konservierung der betreffenden Getränke begründet werden kann. Referent bezeichnet alle Getränke, welche von Natur keinen A. enthalten, also erst durch Zusatz von Spiritus alkoholisch geworden sind, was immer ihre Zus. sei u. auf welche Weise man sie hergestellt habe, als Branntwein. Hierher gehört auch das in Schlesien als „Cyder" bezeichnete Getränk, welches aus gemahlenen u. gepreſsten Äpfeln hergestellt wird. Um dem Getränke den im Äpfelsafte enthaltenen Zuckerstoff zu erhalten u. die Gärung zu verhindern, werden demselben 12—15% Feinsprit zugesetzt. Letzterer hat sicherlich weniger den Zweck der Konservierung, als den, dem Cyder einen branntweinartigen Charakter zu verleihen. Ob man dieser Auffassung auch eine gewerbepolizeiliche Bedeutung beilegen muſs, bleibt eine offene Frage, da der Cyder nur $^{3}/_{4}$ von dem A.-Gehalte der alkoholärmsten Branntweine enthält. Was vom Cyder gilt, ist auch auf jeden Kunstwein anwendbar, insofern derselbe ohne jeglichen Zusatz von Wein oder Fl., welche von Haus aus A. enthalten, bereitet wird. Wesentlich komplizierter liegen die Dinge, wenn es sich um Zusatz von Spiritus zu Getränken handelt, welche, wie Traubenwein, Obstwein u. Bier ihrer Natur nach bereits A. enthalten. Da man aus der Bestimmung des Gesamtalkohols in einem Traubenweine nach dem Spirituszusatze nicht mehr genau feststellen kann, welcher Prozentsatz des gefundenen A. dem Weine ursprünglich angehört hat u. welcher ihm betreffs besserer Konservierung oder aus anderen Motiven beigemischt worden ist, so dürfte hier nichts anderes übrig bleiben,

als eine Maximalgrenze des Gesamtalkoholgehaltes anzunehmen, über welche hinaus dieser Gehalt nicht steigen darf, solange die Fl. als Wein gelten darf. Für den Obstwein liegt die Frage nahezu wie für Wein. Für die Feststellung der Maximalgrenze in letzterem Falle liegen weniger Daten vor, als für die beim Weine. Während beim Weine die Maximalgrenze auf 20 Volumproz. A. zu normieren wäre, müfste sie für Äpfelwein, resp. Obstweine auf 10% festzustellen sein, für welche Grenze indessen noch eine Vereinbarung mit dem Handel zu treffen wäre. Dem Biere pflegt man nur ausnahmsweise u. dann immer nur minimale Mengen Spiritus zuzusetzen. (Vger. **53**. 115—19. [12/2.] Juli.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Berthelot, *Absorption von Kohlenoxyd durch Ackererde.* Man hat beobachtet, dafs es gefährlich ist, nach einer Explosion in die Galerien u. Minenkammern einzudringen, namentlich nach Explosionen mit den neueren Mitteln, wie komprimierte Schiefsbaumwolle oder Melinit, welche grofse Mengen von Kohlenoxyd entwickeln. Aus diesem Grunde hat man angenommen, dafs die Erde eine spezifische Fähigkeit habe, Kohlenoxyd mehr als andere Gase zu absorbieren u. zurückzuhalten. Zur Aufklärung dieses Punktes hat Vf. einige Verss. angestellt. Von einer an der Luft getrockneten thonigen Erde wurde das wahre u. das scheinbare spez. Gew. bestimmt. Ersteres zu 2,601, letzteres zu 1,157 gefunden. Letzteres schwankt natürlich, je nach der Verteilung der Erde. Nimmt man aber die obige Zahl an, so enthält 1 cbm dieser Erde 559 l. Luft. Aus 220 g dieser Erde konnten bei gewöhnlicher Temperatur durch die Luftpumpe 149,2 ccm Luft herausgesaugt werden, wozu bei 100° noch 0,3 ccm kamen. Ein gleiches Gewicht derselben Erde wurde dann wieder ausgepumpt u. dann mit reinem Kohlenoxyd in Berührung gebracht. Als nach einigen Stunden auch dieses ausgepumpt wurde, erhielt man 149,0 ccm CO u. bei 100° noch weitere 0,3 ccm. Aus der Gleichheit dieser Zahlen für Kohlenoxyd mit denen für Luft ergiebt sich, dafs die nach einer Explosion mit CO imprägnierte Erde dieses Gas nicht auf Grund einer spezifischen Wirkung zurückhält. (Cr. **111**. 469—71. [29/9.*].) SACHSSE.

Arved Thomson, *Verhalten des Bodens gegen Superphosphate.* Vf. bespricht die Absorptionsverhältnisse der Phosphorsäure, u. zwar zunächst durch Calciumcarbonat. Salzlösungen wirken dieser Absorption entgegen, so dafs bei Ggw. solcher gröfsere Mengen von Calciumcarbonat zur Erzielung der gleichen Wirkung notwendig sind, als wenn die Phosphorsäure nur in destilliertem W. gel. ist. Weniger als die durch Carbonat wird die Absorption durch Sesquioxydhydrate bei Ggw. von Salzlösungen herabgesetzt. Beide Stoffe, Sesquioxydhydrate u. Carbonat zusammen, bewirken eine sehr starke Absorption. Vf. verbreitet sich ferner noch ausführlich über die Beeinflussung der Phosphorsäureabsorption durch Chlornatrium- u. Salpeterlsgg., ein Gegenstand, der bekanntlich bereits öfters bearbeitet worden ist. (Inauguraldiss. Dorpat. 1890. 1—66; Bied. **19**. 585—88. Sept.) SACHSSE.

Franz Lehmann u. **J. H. Vogel**, *Verdaulichkeit von Wiesenheu, Bohnenschrot, Gerstenschrot und Reisfuttermehl.* Die Verss. hatten den Zweck, die Ausnutzungskoeffizienten der Futtermittel festzustellen, welche zu Mastversuchen Verwendung finden sollten. Benutzt wurden hierzu 1¾—2 Jahr alte Leineschafe. Da es nach Anlage dieser Mastversuche von vornherein wahrscheinlich war, dafs die Zus. der Futtermischungen zeitweise starke Änderungen erleiden würde, so konnte die Prüfung ganzer Futtermischungen zu keinem brauchbaren Ergebnisse führen, und es wurde deshalb vorgezogen, die Verdauungskoeffizienten jedes einzelnen Futtermittels zu bestimmen. Die dabei benutzte Methode war die Herkömmliche, welche von dem

Rauhfutter ausgeht und durch Zulage der Kraftfuttermittel ihre Verdaulichkeit mit Hilfe einer einfachen Differenzrechnung festzustellen gestattet. Eine Ausnahme wurde bei den stickstoffarmen Futtermitteln, Gerstenschrot, Rüben u. Reisfuttermehl gemacht, welche in Mischungen untersucht wurden, welche aufser Wiesenheu so viel Bohnenschrot enthielten, dafs ein mittleres Nährstoffverhältnis, etwa 1 : 5, entstand. Das Ergebnis des Vers. ist folgende Zusammenstellung der mittleren Verdauungskoeffizienten:

	Trockensubstanz	Rohproteïn	Fett	Asche	Rohfaser	N-freie Extraktstoffe
Wiesenheu . . .	62,24	53,36	42,93	52,10	60,71	67,68
Bohnenschrot . .	80,02	88,64	49,05	49,44	—	88,76
Steckrüben . .	96,28	62,26	93,46	52,60	100	99,05
Gerstenschrot . .	90,80	63,17	77,84	11,55	100	96,16
Reisfuttermehl .	66,02	44,45	83,15	10,09	34,37	83,84

Von den gefundenen Verdauungskoeffizienten sind die für Steckrüben neu, während über Wiesenheu u. Bohnenschrot eine grofse Anzahl, über Gerstenschrot u. Reisfuttermehl wenigstens einige Unterss. vorliegen. Vff. vergleichen ihre Resultate mit den von E. Wolff gegebenen Zusammenstellungen und erklären die vorhandenen Differenzen. Die zum ersten Male bestimmte Verdaulichkeit der Steckrüben zeigt, dafs dieselben darin nicht hinter den übrigen von Wolff untersuchten Wurzeln u. Knollen zurückbleibt. Weniger günstig ist der Verdauungsversuch für Reisfuttermehl ausgefallen. Das Präparat war als „Rickmers II" gekauft worden. Der Fall ist deshalb interessant, weil er ein Licht auf die mannigfachen schlechten Erfahrungen wirft, welche in der landwirtschaftlichen Praxis gelegentlich mit dem Prod. II des Reisfuttermehles gemacht worden sind, u. die nach dem Nährstoffverhältnisse ebensowenig wie nach den hohen Verdauungskoeffizienten Kellner's zu verstehen sind.

Anhangsweise geben Vff. noch die Beobachtungen über Wasserkonsum u. Harnausscheidung während der sechs Verdauungsversuche, sowie die Stickstoffbestimmungen im Harne u. damit die Stickstoffbilanz überhaupt. Es ergiebt sich daraus, dafs die Tiere während der 84 tägigen Versuchszeit nur Wolle, aber kein Fleisch u. kein Fett produziert, sondern genau auf dem Beharrungszustande gestanden hatten. Im Mittel bedarf hiernach ein Hammel des südhannoverschen Landschlages von ca. 31,5 kg Körpergewicht bei einer Stalltemperatur von 10,1° 74,1 g Proteïn, 8,8 g Fett, 70,5 g Rohfaser und 301,4 g N-freie Extraktstoffe, um in seinem Ernährungszustande zu beharren.

Innerhalb der einzelnen Verss. sind Differenzen vorhanden, welche jede Diskussion illusorisch machen, indes für die Methodik lehrreich sind. Einigermafsen sichere Zahlen lassen sich nur gewinnen, wenn man alle angestellten Verss. zusammenfafst. Führt man dies für die Frage nach dem Wirkungswert der Cellulose aus, so ergiebt sich, dafs sich ein Unterschied zwischen Cellulose und ll. Kohlehydraten in ihrer eiweifssparenden Wirkung nicht erkennen läfst. Nach der von den Vff. gegebenen Kritik der Versuchsanordnung wollen dieselben freilich auch dieses Resultat noch längst nicht als das letzte Wort in der Frage nach dem Nährwert der Cellulose angesehen haben. (JLw. **38**. 165—97. 26/10.) Sachsse.

Franz Lehmann und **J. H. Vogel**, *Vergleichende Mastversuche mit Wiesenheu, Reisfuttermehl u. Steckrüben.* Die Vervollständigung der Arbeiten über die Cellulose nach ihrer Wirkung auf den Fettansatz im Tierkörper ist in exakter Weise nur unter Bestimmung der Respirationsprodukte möglich. Da diese indes noch auf grofse Schwierigkeiten stöfst, so ist die Aufgabe von den Vff. zunächst durch Mastversuche, durch Feststellung der gesamten unter dem Einflusse der Rohfaser produzierten

Körpersubstanz in Angriff genommen worden. Zu diesem Zwecke wurden fünf Mastversuche unternommen. Je zwei Hammel sollten so gefüttert werden, daſs sie die gleichen Mengen Eiweiſs, daſs aber zwei Abteilungen eine rohfaserreiche, drei Abteilungen eine rohfaserarme Summe von N-freien Nährstoffen erhielten. Es wurde dies durch geeignete Verteilung der Futtermittel Heu, Bohnenschrot, Gerstenschrot, Steckrüben u. Reisfuttermehl erzielt, u. zwar in folgender Weise:

Abteilung II.	Rohfaser	Bohnenschrot, Gerstenschrot, Wiesenheu
„ III.		„ „ „
„ I.	N-freie Extraktstoffe und Fett	Bohnenschrot, Gerstenschrot, Wiesenheu, Reismehl
„ IV.		„ „ „ Steckrüben
„ V.		„ „ „ „

Das Ergebnis der Unters. läſst sich in folgende Gleichungen zusammenfassen:

		Verdaute Nährstoffe: Rohprotein	Fett	Rohfaser	N-freie Extraktst.		Lebendgewichtszunahme
Abt. I.	Reismehl .	113,5 g	29,2 g	63,8 g	502,0 g	=	108,1 g
„ II.	Heu . . .	127,0 g	10,0 g	135,5 g	501,4 g	=	110,1 g
„ III.	Heu . . .	130,1 g	10,0 g	107,2 g	522,9 g	=	96,3 g
„ IV.	Steckrüben .	144,5 g	10,5 g	69,0 g	552,0 g	=	132,7 g
„ V.	Steckrüben .	145,6 g	10,8 g	72,2 g	567,3 g	=	141,1 g

Aus der weiteren Diskussion schlieſsen Vff. zunächst Abt. III aus verschiedenen Gründen aus. Der Vergleich zwischen I u. II deutet ohne weiteres darauf hin, daſs die Rohfaser in diesem Falle nicht ohne Nährwirkung geblieben sein kann, sofern dem Fette die Nährwirkung zukommt, welche ihm theoretisch zugeschrieben wird. Indes wird die Beweiskraft dieses Vergleiches völlig erschüttert, wenn die Rübenversuche hinzugezogen werden. Der Gegensatz scheint nicht zwischen rohfaserreichem u. rohfaserarmem, sondern zwischen saftigem Futter u. trocknem oder zwischen leicht verdaulichem (Rüben) und relativ schwer verdaulichem zu bestehen. Die Steckrüben haben, sei es, weil sie als fast absolut verdauliches Futtermittel dem Verdauungstraktus weniger Arbeit zumuten, sei es aus einem anderen Grunde, relativ höhere Mengen an Lebendgewicht produziert als das Reisfuttermehl oder das Wiesenheu. (JLw. **38**. 169—214. 26/10.) SACHSSE.

W. Henneberg u. **Th. Pfeiffer**, *Der Einfluſs eines einseitig gesteigerten Zusatzes von Eiweiſsstoffen zum Beharrungsfutter auf den Gesamtstoffwechsel des ausgewachsenen Tieres.* Die Verss. über diese Frage wurden vor mehr als zehn Jahren von E. KERN u. H. WATTENBERG unternommen, aber nicht zum Abschluſs gebracht. Die in der Überschrift genannten Vff. haben versucht, aus den hinterlassenen Aufzeichnungen der genannten beiden Forscher das Fazit zu ziehen. Als Versuchstiere dienten bei den Unterss. von KERN u. WATTENBERG zwei etwa $3^1/_2$ jährige Hammel des grobwolligen hannöverschen Landschlages, die Eiweiſszusätze wurden teils in der Form von Conglutin aus Lupinen, teils in Form von vollständig entfettetem Fleischmehl gegeben. Die Ergebnisse werden in mehreren Abschnitten besprochen, u. zwar a. *Wollproduktion der Tiere.* Es werden Tabellen mitgeteilt, welche für die durchschnittlich täglich produzierte Wolle den Gehalt an näheren u. entfernteren Bestandteilen angeben. b. *Verdauung des Futters.* Die einseitige Vermehrung der verdaulichen Eiweiſssubstanz des Futters hat keinerlei wesentliche Veränderung in der Verdaulichkeit seiner N-freien Bestandteile bewirkt. Wenn nach früheren Unterss. dem verdaulichen Anteil der Rohfaser die Zus. der Cellulose zukommt, so liefern für die Richtigkeit dieser Annahme die vorliegenden Versuchsresultate einen indirekten Beweis. c. *Untersuchung des Harns und Stickstoffbilanz.* Aus den mitgeteilten

Zahlen ergiebt sich die bereits vielfach beobachtete Thatsache, daſs die Menge des im Harn ausgeschiedenen Stickstoffes annähernd proportional zur Menge des verdauten Stickstoffes steigt, daſs die Eiweiſszufuhr den Eiweiſsumsatz beherrscht. Dem Conglutin u. dem Fleischmehle ist in den vorliegenden Verss. völlig gleiche Wirkung zuzuschreiben. d. *Bestimmung der Respirationsprodukte u. Kohlenstoffbilanz* Hervorgehoben wird namentlich, daſs die Sumpfgasausscheidung beim Pflanzenfresser eine weit gröſsere Bedeutung besitzt, als bislang angenommen wurde, und daſs derselben eine erhöhte Beachtung geschenkt werden muſs.

In den Schluſsbetrachtungen betonen Vff., daſs sich eine steigende Tendenz in der Neigung des Organismus zum Eiweiſsansatz bei steigender Eiweiſszufuhr doch kaum verkennen lasse. Der Fettansatz nimmt umgekehrt mit steigender Eiweiſszufuhr relativ ab. Man könnte geneigt sein, aus den vorliegenden Unterss. den Schluſs zu ziehen, daſs die eiweiſsreichste Fütterung auch die rationellste ist, indes muſs gegen eine solche Schluſsfolgerung vorläufig noch entschieden Verwahrung eingelegt werden. (JLw. **38**. 215—78. 26/10. [Mai.] Göttingen. Landw. Vers.-Stat.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

F. Scheiding, *Zur Analyse des Dynamits.* Bei der Bestimmung des Nitroglycerins im Dynamit — durch Extrahieren mit Ä., Verdunsten des letzteren, Trocknen u. Wägen des Extraktes — soll man das Trocknen nur bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 ausführen; schon bei 40—50° verflüchtigt sich Nitroglycerin, wodurch man zu niedrige Werte erhält. Dasselbe gilt für die Feuchtigkeitsbestimmung. Die mineralischen Bestandteile des Dynamits sind Kieselgur, Schwerspat u. in geringer Menge Soda, Magnesiumcarbonat oder Kreide. Bei guter Kieselgur ist ein Zusatz von Schwerspat notwendig, um dem Sprengstoffe die zur vorteilhaften Sprengwirkung erforderliche Weichheit zu geben. Bei Unters. des Dynamits auf andere — auſser Nitroglycerin — in Ä. l. Substanzen ist eine Bestimmung des Nitrat-N oder auch Gesamt-N nach der DUMAS'schen Methode erforderlich. Für erstere eignet sich das LUNGE'sche Nitrometer in Verb. mit dessen Gasvolumeter, wenn die Apparate gut gearbeitet sind, was nicht immer der Fall zu sein scheint. Verf. zieht deshalb das SCHULZE-TIEMANN'sche Verf. vor, welches er durch eine besondere Gasbürette handlicher gemacht hat. Die letztere dient zum Aufsaugen des entwickelten NO-Gases. Das Gasentführungsrohr ist an diese Bürette angeschmolzen, welche statt der 100 ccm fassenden Kugel eine mehr cylindrische Ausbuchtung enthält. Sie ist mit einem Kühler umgeben; derselbe muſs so weit sein, daſs innerhalb neben der Ausbuchtung noch ein Thermometer Platz hat, u. ist an der Bürette durch Gummistopfen befestigt. Man kann diese Vorrichtung auch bei der N-Bestimmung nach DUMAS verwenden; sie verbindet mit den Vorteilen, daſs die Lauge sich nicht erwärmt und gegen die Luft abgeschlossen ist, auch denjenigen,

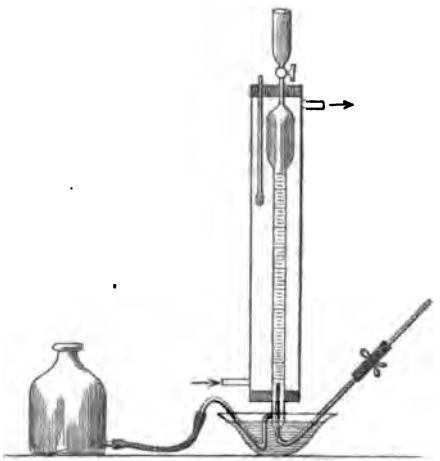


Fig. 50.

dafs sie so lange, als die Dichte der Lauge nicht unter 1,1 herabgesunken ist, nicht umgefüllt zu werden braucht. Ihre Teilung geht von 0—80 ccm, u. für besondere Zwecke (Salpeter, Schiefswolle etc.) von 100—180 ccm. (Angefertigt bei MÜNCKE in Berlin.)

Bei der Analyse des Gelatinedynamits ist Nitroglycerin, Kollodiumwolle — selten Schiefswolle — u. Salpeter zu bestimmen. Zuerst wird mit Ä. die Gelatine zerstört, dann mit W. der Salpeter u. schliefslich mit kaltem Essigäther die Kollodiumwolle ausgezogen. Bei etwaiger Bestimmung von Schiefswolle ist vorher mit Ä.-A. (2:1) auszuziehen. Die Extraktionen finden in einem Scheidetrichter statt. Das wss. Filtrat kann Soda enthalten, weshalb in abgemessenen Portionen desselben die Gesamtmenge der gel. Stoffe, die Alkalität u. der Nitrat-N neben einander festgestellt wird. Schliefslich werden noch das Holzmehl, die mineralischen u. säurebindenden Zusätze bestimmt. Schwerspat ist bei Gelatinedynamit als Verfälschung zu betrachten. (ZAng. 1890. 614—15. 15/10.) PROSKAUER.

Karl Ulsch, *Eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure durch Reduktion derselben zu Ammoniak.* In einer seit längerer Zeit fortgeführten Reihe von Versuchen, die Salpetersäure durch Überführung ihres Stickstoffes in Ammoniak zu bestimmen, habe ich die Beobachtung gemacht, dafs durch Erwärmen einer Nitratlsg. mit verdünnter Schwefelsäure und sehr fein verteiltem, im Wasserstoffstrome reduziertem Eisen die Salpetersäure aufserordentlich schnell u. vollständig zu Ammoniak reduziert werden kann. Auf diese Reaktion habe ich folgende, sehr wenig Zeit und Material erfordernde und dabei genaue Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gegründet.

In einen $^1/_2$ l fassenden Rundkolben mit flachem Boden bringt man 25 ccm der wässerigen Nitratlösung (höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes enthaltend), dann 10 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,35 (erhalten durch Mischen von ungefähr 2 Mol. Wasser mit 1 Mol. konzentrierter Schwefelsäure), endlich 5 g des käuflichen „Ferrum hydrogenio reductum“.[1] Um Verluste zu vermeiden, ist es gut, in den Hals des Kolbens ein kleines, birnförmiges Glasgefäfs (s. Fig. 51) von etwa 25 ccm Inhalt einzusetzen, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist u. daher zugleich als Rückflufskühler dient.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, doch nicht zu stürmische Gasentwickelung und steigert die Hitze in dem Mafse, als die Reaktion schwächer wird, so dafs nach etwa vier Minuten, von Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwickelung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen kondensierten Wassers an der Spitze des kleinen Rückflufskühlers leicht zu erkennen ist. Nachdem man etwa eine halbe Minute im schwachen Sieden erhalten hat, ist die Reduktion vollständig. Dieselbe erfordert somit kaum fünf Minuten Zeit.

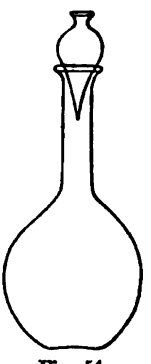


Fig. 51.

Man verdünnt nun den Kolbeninhalt mit 50 ccm Wasser, übersättigt mit 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,25 und destilliert das Ammoniak über. Ein Zusatz von Zink vor der Destillation ist ganz überflüssig; ebenso sind die bekannten Vorrichtungen zum Zurückhalten der zerstäubten alkalischen Flüssigkeit unnötig. Da das gesamte Flüssigkeitsvolum sehr gering ist, so wird alles Ammoniak durch etwa 5—7 Minuten dauerndes lebhaftes Kochen ausgetrieben.

[1] Dasselbe war von der Firma C. BUCHNER & Sohn in München, Karlstrafse 40, bezogen worden.

Nach dieser Methode kann eine Salpetersäurebestimmung (ausschliefslich der Vorbereitung der Substanz und der Titration des Ammoniaks) in 15—20 Minuten ausgrführt werden.

Die Ergebnisse der Beleganalysen zeigen sehr zufriedenstellende Übereinstimmung unter sich und mit den berechneten Stickstoffmengen.

Verwendete Subsanz.	Gefundene Stickstoffmenge.	Berechnete Stickstoffmenge.	Differenz zwischen berechn u. gefund. Stickstoffmenge.
0,2500 g KNO_3	13,89%	13,86%	+ 0,03
0,2500 „	13,89	„	+ 0,03
0,2500 „	13,82	„	— 0,04
0,5000 „	13,82	„	— 0,04
0,5000 „	13,82	„	— 0,04
0,5000 „	13,82	„	— 0,04
0,1839 g $NaNO_2$	16,43	16,47	— 0,04
0,1839 „	16,43	„	— 0,04
0,3678 „	16,52	„	+ 0,05
0,3678 „	16,52	„	+ 0,05
0,3000 g $Ba(NO_3)_2$	10,65	10,73	— 0,08
0,6000 „	10,60	„	— 0,13

Die etwas gröfere Minusdifferenz zwischen dem gefundenen und berechneten Stickstoffgehalt des salpetersauren Bariums dürfte dadurch zu erklären sein, dafs es sehr schwer ist, ein Ausfallen von Bariumnitrat mit dem entstehenden Bariumsulfat zu vermeiden. Jedenfalls verwende man wenig Bariumsalz zur Analyse u. lasse die Lsg. desselben in die vorher fast bis zum Sieden erhitzte verd. Schwefelsäure unter stetigem Umschwenken der letzteren einfliefsen.

Die oben vorgeschriebenen Mengenverhältnisse von Schwefelsäure, Eisen u. Nitrat sind durch zahlreiche Versuche festgestellt und lassen eine vorteilhafte Abänderung kaum zu. Mit Salzsäure scheint die Reaktion viel schwieriger zu gelingen, jedoch ist die Gegenwart gröfserer Mengen von Chloriden ohne Einflufs auf die Genauigkeit des Verfahrens. Die Analyse von 0,5 g salpetersaurem Kalium ergab in zwei Fällen unter Zusatz von 0,5 g, resp. 1 g Chlornatrium ein ebenso günstiges Resultat wie ohne Chloridzusatz.

Weitere Mitteilungen über Anwendung der Methode für besondere Fälle folgen. (Chem. Labor. Weihenstephan. Original-Mitteilung.)

H. N. Warren, *Trennung von Zinn und Antimon.* Die fein gepulverte Erz- oder Schlackenprobe wird in einem Nickeltiegel innig mit etwa dem zehnfachen Gew. eines Gemisches von Na_2CO_3 und Borax gemischt und mittels Gebläseflamme einige Minuten auf volle Rotglut erhitzt, worauf man den Tiegelinhalt zweckmäfsig auf eine Eisenplatte ausgiefst. Die Schmelze u. das noch dem Tiegel Anhaftende wird mittels wenig verd. HCl gel., worauf man in einem graduierten Kolben bis zur Marke auffüllt, eine bestimmte Menge der Lsg. herauspipettiert u. mit H_2S sättigt. Sn, Sb u. andere Metalle derselben Gruppe werden als Sulfide gefällt. Den Nd. sammelt man auf einem in den Hals eines Glastrichters gesteckten Wattepfropf, wäscht einmal aus, bringt dann Watte u. Nd. in starke NaOH-Lsg. u. kocht einige Minuten, wobei Sn und Sb als Sulfosalze gel. werden. Man filtriert wieder durch Watte und teilt das Filtrat in zwei Teile. Zu dem einen derselben giebt man einen ziemlich grofsen Überschufs an Oxalsäure und kocht, bis das hinterbleibende Schwefelantimon rein orangerot gefärbt ist; dasselbe wird in üblicher Weise gesammelt, in einem Porzellantiegel bei beginnender Rotglut zers., als Sb_2O_4 gewogen u. hieraus der Gehalt an Sb berechnet. Den zweiten Teil des Filtrates versetzt man mit einem Überschusse verd.

HCl, erwärmt, behandelt das erhaltene Sulfidgemisch wie angegeben, bestimmt das Gew. des Oxydgemisches u. zieht hiervon, behufs Ermittelung des Sn-Gehaltes, das Gew. des aus dem ersten Teile des Filtrates erhaltenen Oxydes ab. — Die Anwendung des Borax bei diesem Verf. ist sehr wesentlich. Das Verf. soll bei hinreichend genauen Resultaten die Unters. von 20—30 Proben pro Tag ermöglichen. (The Chem. Trade J. **7**. 191; ChZ. **14**. Rep. 289.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

A. Schertel, *Theorie des Bleikammerprozesses*. Die von LUNGE u. NAEF (**84**. 22) an einem Kammersysteme durchgeführten Verss. waren Veranlassung, dafs ähnliche Versuchsreihen in den Schwefelsäurefabriken der Freiberger Hüttenwerke durchgeführt wurden. Auf der Halsbrückner Hütte bei Freiberg bestand das eine (A) der beiden Kammersysteme aus zwei Kammern, deren erste 37,54 m lang, 7,65 m breit u. 6,51 m hoch ist, während die zweite 34,83 m Länge hat, bei gleicher Breite u. Höhe, wie die erste. Das zweite System (B) besteht aus drei Kammern von 36,72 m, 27 m u. 7,65 m Länge; Breite u. Höhe der Kammern sind wie beim Systeme A. Bei dem Systeme A liefs HÜBNER versuchsweise in die erste Kammer des Systems an zwei Stellen, nämlich an den beiden Schmalseiten, die Gase eintreten, leitete dieselben oben aus der Mitte ab u. führte sie in die zweite Kammer über. Die Zuleitung der Röstgase verzweigte sich unmittelbar unter dem Eintritte in die Stirnwand. Das 1 m weite Bleirohr, durch welches die Gase nach der hinteren Schmalseite zogen, lief der ganzen Länge der ersten Kammer entlang. Vorn wurden die Kochtrommelgase eingeführt, an der zweiten Eintrittsstelle flofs Salpetersäure über eine Kaskade ein. System B wurde in der gewöhnlichen Verfassung belassen.

Die Ergebnisse der Unters. an System B bestätigen das von LUNGE u. NAEF beobachtete Verhalten der Kammergase. Die Kondensation der SO_2 zu Schwefelsäure findet nur in der ersten Hälfte der ersten Kammer statt, von dieser Stelle bis zum Übertritte in die zweite Kammer ist die Produktion eine fast verschwindende. In der zweiten Kammer erwacht der Prozefs zu erhöhter Lebhaftigkeit, um indes gegen die Mitte der Kammer hin nochmals zu erlahmen. Die erste Hälfte der zweiten Kammer vermag fast die ganze, ihr zugewiesene schweflige Säure (bisweilen 40% der gesamten das System betretenden Menge) in Schwefelsäure überzuführen. An Kammersystemen der Freiberger Hütten wurde das gleiche Verhalten festgestellt.

Bei dem Systeme A mit der doppelten Zuführung der Gase war die Produktion gleichmäfsiger über die Kammer verteilt. Während das System B in den hinteren zwei Dritteln der ersten Kammer höchstens 11% der eintretenden SO_2 kondensierte, wurden in jenem Raume des Systems A 17—22,7% der gesamten Schwefelsäure fertig. Als die Einrichtung getroffen war, dafs auch an der hinteren Seite der ersten Kammer Kochtrommelgase eingeführt wurden, verarbeitete die erste Kammer des Systems A fast die ganze Menge der zugeführten SO_2, nämlich 90,5—98,5%.

Nach LUNGE gehören folgende Rkk. zu den in der Bleikammer am häufigsten:

$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2{<}^{OH}_{ONO},$$

$$2SO_2{<}^{OH}_{ONO} + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Vf. hat bereits dargelegt (**89**. I. 401), dafs dieser Rk. die Verzögerung u. der teilweise Stillstand im Fortgange der Schwefelsäurebildung zugeschrieben werden mufs. Um einen Anhalt zu gewinnen, ob die Errichtung kleinerer Kammern statt der üblichen grofsen eine bessere Ausnutzung des Kammerraumes gestattet, hat HÜBNER die erste Kammer durch zwei Bleiwände in drei Kammern abgeteilt. Die

Gase mufsten jede Kammer diagonal von unten nach oben oder von oben nach unten durchstreichen. Das System war mit dieser Einrichtung zwölf Wochen im Betriebe. Die tägliche Produktion betrug hierbei 54,0 Meterzentner, während das System früher eine durchschnittliche Produktion von nur 47,5 Meterzentner aufzuweisen hatte. Aber der Salpetersäureverlust war auf 2,73% gestiegen, während er früher nur 1,69% betrug. Die Ursache lag darin, dafs sich die Kammersäure der ersten Abteilung mit salpetriger Säure zu stark belud. (Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen. 1890. 138; ChZRep. **14**. 280—81. 25/10.) SACHSSE.

H. Andersch, *Über O. Guttmann's Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation* (**90**. II. 724.) Vf. widerlegt die von GUTTMANN gegen die Retorten bei der Salpetersäurefabrikation geäufserten Übelstände. Die richtige Regelung der Temperatur ist eine Hauptbedingung zur Erzielung höchster Ausbeute u. eines reinen Prod. Die Temperatur der Gase u. Dämpfe mifst man am besten im ersten Tourille hinter der Retorte. Man regelt die Hitze so, dafs dieselbe, während HNO_3 von 44° B. und stärker destilliert, nicht über 80° steigt, u. während schwächere Säure als 44° B. destilliert, nicht über 120° geht. Nur wenige Kilogramme der zu Anfang übergehenden Säure sind rot gefärbt u. enthalten fast alles Chlor. Durch das Bleichen mit einem Luftstrome in einem Wasserbade von 80° wird Chlor u. NO_3 entfernt. Die runden Retorten nutzen die Heizgase zweckmäfsig dadurch aus, dafs sie viel Raum einnehmen. Die vom Vf. empfohlenen Tourilles haben eine Höhe von 800 mm u. eine Breite von 660 mm. Bei richtiger Leitung des Betriebes genügen zur vollständigen Kondensation der Salpetersäure von einer Beschickung von 3—3,5 hk Salpeter aus einer Retorte im Winter 4, im Sommer 5 Tourilles. Je sechs Retorten sind aufserdem mit einem gewöhnlichen Koksturme von 5 m Höhe u. 0,8 m Durchmesser verbunden. In diesem Turme, welcher die letzten Reste der HNO_3 zurückhält, finden sich im Monat kaum 10 kg Säure. GUTTMANN's Behauptung, dafs die Thonkühlschlangen deshalb schlecht passen, weil sie sehr schwache Säure liefern, ist nicht allgemein richtig. Auch die Angaben GUTTMANN's über die Betriebskosten stimmen mit den Erfahrungen des Vf's. nicht überein, welcher die noch allgemein übliche Art der Salpetersäurefabrikation wohl noch für brauchbar hält, insbesondere da, wo der Betrieb richtig gehandhabt werde. (ZAng. 1890. 619—20. 15/10.) PROSKAUER.

W. Schöneis, *Neues Verfahren zur Verhüttung von Nickel- und Kobalterzen.* Das dem Vf. patentierte Verf. beruht darauf, dafs man geschwefelte Erze bis zur völligen Oxydation des As u. S röstet, oxydische Erze zur Vertreibung des hygroskopischen W. oder überflüssigen O einfach glüht und dann das Röstgut mit $FeCl_2$, wie dasselbe im Grofsbetriebe abfällt, glüht. Hierdurch entstehen die mit W. aus der M. auszulaugenden Chlorverbb. des Co u. Ni:

$$Co_2O_3 + FeCl_2 = 2CoCl_2 + Fe_2O_3 \text{ oder } CoO + FeCl_2 = CoCl_2 + FeO;$$
$$Co_2O_3 + Fe_2Cl_6 = Co_2Cl_6 + Fe_2O_3 \text{ oder } 2CoO + Fe_2Cl_6 = Co_2Cl_6 + 2FeO.$$

Auf der Hütte Silberhoffnung in Beienfeld im Erzgebirge werden die Erze in Schachtöfen zu Rohstein von ca. 6—12% Co verschmolzen und dann aus dem gerösteten Rohstein Cu, Ni u. Co unter Zurücklassung von reinem, schwarzem Fe_2O_3 ausgelaugt. Die Umsetzung mit $FeCl_2$ geschieht, pro Charge in 2 Stdn., in Muffelöfen. Darauf laugt man in hölzernen Bottichen mit doppeltem Boden aus. Die stark konz. Lsg. wird entweder direkt zu Co_2O_3 verarbeitet oder eingedampft u. als angereichertes, Fe-freies Co-Salz in den Handel gebracht. — In einer einzigen Operation gewinnt man auf diese Weise aus minderhaltigen Prodd. sofort reine, konz. Co-Lsg. Mit diesem Verf. ist die Gewinnung von Cu, Ag u. Au verbunden, die auf nämliche Weise extrahiert werden. (ChZ. **14**. 1475.) HEFELMANN.

A. u. L. Lefranc u. **A. Vivien**, *Fluorscheidung.* Vff. haben versucht, die in

den Zuckerlsgg. enthaltenen Salze durch eine Kieselfluorverb. zu entfernen, um mit einem Schlage sowohl die Base als die Säure auszuscheiden. Vom technischen Standpunkte aus betrachtet, schien dieses Ziel am besten durch Kieselfluorblei u. Kieselfluoreisen erreicht zu werden. Die Mengen, die von diesen Scheidemitteln anzuwenden sind, berechnen sich leicht u. praktisch genau genug nach dem Aschengewichte der Säfte, u. zwar sind anzuwenden auf 1 kg Asche 2,6 kg wasserfreies Kieselfluorblei 1,5 kg Eisenkieselfluorür u. 1,35 kg Eisenkieselfluorid. Der mit dem Mittel versetzte Saft wird mit Maischhölzern umgerührt oder besser durch einen k. Luftstrom während einer Viertelstunde gut gemischt u. dann durch Filterpressen gedrückt. Der filtrierte Saft wird bis zur schwachen Alkalität mit Kalkmilch neutralisiert. Nach dem Durchgange durch eine zweite Filterpresse setzt man auf das hl Saft einige ccm Phosphorsäure von 40% oder von saurem phosphors. Kalk bis zur Erreichung der Rötung von empfindlicher Lackmuslsg. zu u. filtriert. Die mit der Fluorverb. geschiedenen Säfte sind farblos, die Füllmasse fast weifs u. von 95—96 Reinheit. Der erste Nd. besteht aus:

Blei	36,956	Magnesia	1,139	Natron	2,063
Fluor	18,210	Kalk	1,182	Stickstoff	1,181
Phosphorsäure	2,700	Kali	8,334.		

Der zweite Nd. enthält weniger organische Stoffe u. besteht vorzugsweise aus dem grofsen Überschusse des Scheidemittels u. dem zur Fällung gebrauchten Kalk. Er enthält: 12—15% Blei, 5—6 Fluor, 0,5—1 Kali, 15—25 Kalk. Der dritte Nd. besteht aus phosphorsaurem Kalk u. Blei. Auf 100 kg Rüben erhält man 3—4 kg trockenen Nd.

Zur Wiederbelebung der Reagenzien erhitzt man die Ndd. in einem gewöhnlichen Schmelzofen. Das Bleioxyd wird dabei durch die organischen Stoffe zu Blei reduziert, die Kieselfluorverbb. der Alkalien u. alkal. Erden zerfallen in Fluoride u. Fluorsilicium. Erstere werden in W. gelöst u. durch Zusatz von Kalkmilch Fluorcalcium gebildet. Durch Absitzen u. Abziehen erhält man kaustische Laugen von 20—30° B. Das Fluorcalcium wird wieder zur Darst. der Kieselflufssäure benutzt, das metallische Blei wird oxydiert. Man erhält 90% des Bleies, 40—50 Kieselfluorwasserstoff u. 25—30 Fluor als CaF_2 zurück. Von demselben vermengt man 57 kg mit 27 kg Sand u. 18 kg Koksstaub u. formt daraus mit 5—10% Thon Ziegel. Durch Erhitzen in einem Schmelzofen wird aus demselben Fluorsilicium gewonnen.

Um das Kieselfluorblei darzustellen, l. man Bleiglätte in 15—20 grädiger Kieselflufssäure. Ein Überschufs an Blei ist zu vermeiden, vielmehr ein solcher an Säure zu erhalten, damit sich kein Bleifluorid bildet. Das Eisenkieselfluorür wird durch Behandlung von Eisendrehspänen mit Kieselflufssäure von etwa 15° B. erhalten. Das Fluorür mufs ebenfalls einen Säureüberschufs enthalten, um gut zu wirken. Das Fluorid erhält man durch Auflösen von Eisenoxyd oder Hydrat in der Säure. Die Kosten der Scheidung berechnen Vff. pro Tonne Rüben zu 0,75 Fr. Die Reinigung der Raffineriesirupe geschieht ähnlich wie die der Säfte. (Bull. de l'assoc. des chim. de France et des Colonies **8**. 232; ZRüb. 1890. 906—12. Okt.) SACHSSE.

A. Aulard, *Fluorscheideverfahren*. Vf. kann zwar das hohe Reinigungsvermögen u. die Entfärbungskraft des Kieselfluorbleies (s. o.) bestätigen, ohne indessen die wichtige, fast vollständige Ausscheidung der Salze gefunden zu haben. Er hebt verschiedene Schwierigkeiten des Verfahrens hervor u. betont namentlich die Notwendigkeit strenger Aufsicht über die vollkommene Entfernung des Bleies. Eine einzige, schlecht besorgte Pfanne kann die Arbeit eines ganzen Tages vergiften. (ZRüb. 1890. 913 bis 916. Okt.) SACHSSE.

J. Berger, *Die Fabrikation von Reisstärke*. Die Fabrikation der Reisstärke hat

in Deutschland in den letzten Jahren einen derartigen Aufschwung genommen, daſs jährlich in elf Fabriken ca. 400 000 hk davon dargestellt werden. Als *Rohmaterial* dient fast nur Bruchreis, der aus den Reisschälereien bezogen wird. Derselbe wird gebildet von den kleinen u. zerbrochenen Körnern, die beim Polieren des Reises entstehen, stellt also nur die Stücke des inneren Kornes, das die meiste Stärke enthält, dar. Proteïn u. Fett sind hauptsächlich in den äuſseren Schichten, der sogen. Silberhaut, enthalten, welche bis zu 14% Fett u. ebensoviel Proteïn enthält.

Wie verschieden die Zus. des Bruchreises ist, zeigt folgende Tabelle:

	Ostindischer Reis			Russischer Reis	Egyptischer Reis	Persischer Reis
Wasser	12,10	13,20	13,23	12,70	11,84	10,80
Stärke	76,25	73,90	77,44	75,81	78,30	73,20
Proteïn	8,95	8,79	6,87	7,94	6,70	11,21
Fett	0,42	0,71	0,35	0,40	—	0,75
Gummi u. Zucker	0,86	1,20	0,95	1,21	—	1,45
Rohfaser . . .	0,32	0,40	0,36	0,44	—	0,81
Asche	1,10	1,80	0,80	1,45	1,16	1,78

Der stärkereichste Bruchreis ist der beste. Auſserdem ist zu beachten, daſs der Reis nicht beschädigt, und daſs neben Stärke nur wenig Proteïn vorhanden ist, da ein kleberarmer Reis die Isolierung der Stärke am besten bewerkstelligen läſst. Auch die Natur des Proteïns ist zu berücksichtigen, insofern die Reisstärke mit NaOH aufgeschlossen wird. Je mehr von dem Gesamtproteïn in NaOH l. ist, um so besser ist es. Die Anforderungen der Praxis machen folgende analytische Bestimmungen nötig: 1. *Absoluter Stärkegehalt.* Nach LINTNER. Für Zucker u. Gummi sind erfahrungsgemäſs 1,2% abzuziehen. 2. *Gesamtproteïn.* Wie üblich. 3. *Lösliches Proteïn.* Eine gewogene Menge Reis wird mit NaOH von 1° Bé ausgelaugt. Aus der Lsg. wird durch Abstumpfung mit Säure das Proteïn gefällt, getrocknet u. gewogen. Man kann auch den N-Gehalt im ausgelaugten Reis bestimmen, daraus Proteïn berechnen u. letzteres vom Gesamtproteïn abziehen. Die Differenz ist das l. Proteïn. 4. *Qualität der Stärke.* Man zerreibt den mit NaOH extrahierten Reis, rührt mit verd. Lauge wieder auf, giebt die M. durch ein Filter aus Seidengaze u. befreit die durchgeseihte Stärke auf einer kleinen Laboratoriumszentrifuge vom beigemischten Kleber. Man kocht von der erhaltenen reinen Stärke Kleister, wobei stets dieselben Verhältnisse zwischen Stärke und W. eingehalten werden, 6 g Stärke auf 100 ccm W. Es wird dann die Konsistenz des Kleisters geprüft. Beschädigungen des Reises durch Nässe erkennt man auf diese Weise. (Forts. folgt.) (ChZ. **14**. 1440.) HEFELMANN.

L. Roos u. **E. Thomas**, *Die Verbindungsform der Schwefelsäure in den gegipsten Weinen.* Die verschiedenen Forscher, welche sich mit der Frage beschäftigt haben, sind über den Verlauf der beim Gipsen stattfindenden Rkk. nicht einig. Nach einigen entsteht dabei Kaliumsulfat, Calciumtartrat u. freie Weinsäure:

$$CaSO_4 + 2C_4H_5KO_6 = K_2SO_4 + C_4H_4CaO_6 + C_4H_6O_6,$$

nach anderen geht in Ggw. des A. die Rk. weiter, indem die freie Weinsäure auf das neutrale K-Sulfat einwirkt, um saures K-Sulfat zu geben. Obwohl die letztere Ansicht die verbreitetste ist, so halten sie Vff. doch für ungenügend begründet, weil die freie Weinsäure vorzugsweise auf die organischen Kaliverbb. einwirkt, welche im Weine in beträchtlicher Menge vorhanden sind. Es entsteht dabei eine neue Quantität Weinstein, das neutrale Sulfat bleibt aber unangegriffen. Das Verfahren, nach welchem Vff. zu diesem Resultate gekommen sind, ist das folgende: Man bestimmt nach dem gewöhnlichen Verfahren das in dem Weine vorhandene Chlor, u. zweitens die Gesamtschwefelsäure. Man fällt drittens in 50 ccm Wein, welchen man einige

Tropfen Ammoniumacetat zugesetzt hat, alle Schwefelsäure, deren Menge man nach der zweiten Bestimmung kennt, mit der berechneten Menge von Chlorbarium ganz genau aus. Der Zusatz des Acetats hat den Zweck, das entstandene Chlorkalium der eventuellen Einw. von freien Säuren zu entziehen. Man führt endlich in dem Filtrate von der letzten Operation eine Chlorbestimmung aus. Hat man in der Fl. nur neutrales K-Sulfat, so findet sich alles Cl des $BaCl_2$ in Form von KCl wieder. Hat man es aber mit einem sauren Sulfat zu thun, so entsteht freie Salzsäure oder Chlorammonium, welches durch die leichte Calcination, die der Cl-Bestimmung durch titrierte Silberlsg. vorausgeht, verschwinden wird. Die folgenden Gleichungen erläutern den Vorgang:

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl$$
$$KHSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + KCl + HCl.$$

Verss. mit Weinen, die in verschiedener Weise gegipst waren, ergaben immer den nach dem $BaCl_2$-Zusatze theoretisch berechneten Cl-Gehalt (mit Berücksichtigung des natürlichen Cl-Gehaltes im Weine). Dagegen zeigte sich bei Verss. mit Weinen, denen etwas freie Schwefelsäure zugesetzt war, immer ein sehr merkbarer Verlust an Chlor. (Cr. **111**. 575—78. [20/10.*].) SACHSSE.

H. Kast u. **Alb. Künkler**, *Über ägyptisches Erdöl.* Das Rohöl stammte von Gemseh in Ägypten, an der Küste des roten Meeres; es ist dunkelbraun, hat D_{17}. 0,9352, sein Flammpunkt liegt bei 87°, der Entzündungspunkt bei 109° u. K. bei 160°. Bei —15° ist es noch dickflüssig, u. Paraffin läfst sich in der Kälte nicht ausscheiden. Die Zus. ist 85,85% C, 11,72% H, 0,92% O, 1,21% S, 0,30% N. Von dem bei 310° sd. Anteile lassen sich 24% durch H_2SO_4 ausschütteln. Die übrigen 76% haben einen Brechungsexponenten, der dem des Bakuöles sehr nahe steht, und bestehen also wahrscheinlich der Hauptsache nach aus Naphtenen. Bei der Dest. entwickelte sich H_2S, u. es gingen über:

	Volumproz.	Gewichtsproz.	D_{17}
bis 200°	4,0	3,5	0,821
„ 200—225°	10,8	9,1	0,847
„ 225—250°	13,7	11,9	0,874
„ 250—275°	7,0	6,2	0,892
„ 275—300°	29,6	26,0	0,879
Rückstand	34,9	43,3	

Bei der Dest. fand Zers. statt. Durch Dest. von 1,5 kg Rohöl mittels Wasserdampf wurden erhalten:

	Solaröl	Mischöl	Maschinenöl II	Maschinenöl I	Cylinderöl	Koks u. Verlust
	11,3%	25,0%	16,7%	16,7%	17,0%	13,3%
D^{17}.	0,841	0,888	0,927	0,949	0,955	
Flammpunkt	64°	95°	144°	195°	173°	
Brennpunkt	—	112°	170°	229°	242°	
Farbe	gelblich	gelb	rotgelb	rotbraun	dunkelbraun	
Konsistenz	—	—	—10° fl.	0° fl.	+15°	
				—6° sirupartig	sirupartig.	

Das Öl eignet sich demnach nicht besonders zur Brennölfabrikation, es stellt aber ein vorzügliches Material zur Gewinnung von Mineralschmieröl dar. (D. **278**. 34—42. Karlsruhe. Lab. d. techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

William Thomson, *Über die unverbrannten Gase, welche in den Abzugsgasen aus Gasöfen und verschiedenen Brennern enthalten sind.* Die Abzugsgase werden

durch H_2SO_4 und Ätzkali geleitet und von W. und CO_2 befreit, dann durch ein erhitztes Verbrennungsrohr, in welchem sich Kupferoxyd befand, und die dort entstandene CO_2 und das W. wurden in gewogenen Absorptionsröhren aufgefangen und bestimmt. Aus der Menge der in den Abzugsgasen enthaltenen CO_2 weniger dem Gehalt daran in der zugeführten Luft, wurde die Menge des verbrannten Kohlenstoffes berechnet, und auf dieses wurden die unverbrannten Mengen C und H in den Abzugsgasen bestimmt. Es waren auf je 1000 Teile vollkommen verbrannten Kohlenstoffs entwichen in Paraffinöllampen, die nicht bis zur höchsten Leuchtkraft aufgeschraubt waren, kein unverbrannter C oder H, bei voller Flamme 12,04 C und 3,09 H, in einem Argandbrenner 0,113 C und 2,5414 H, in einem BRAY'schen Flachbrenner 11,12 C und 0,95 H, in einer WELSBACH'schen Lampe (Gasglühlicht) 15,486 C und 3,794 H, in einem MARSH-GREENALL'schen Gasofen, der durch drei leuchtende Flachbrenner erhitzt war, 12,6—97,4 C und 3,0—12,1 H, je nach der Stärke der Flammen, in einem FLETCHER'schen Gasofen, in dem acht Bunsenbrenner einen Metallkörper erhitzen, 43,3—66,3 C und 24,6—20,0 H, in einem ebensolchen Ofen mit 20 Brennern 66,3 C und 20,0 H, und in einem Gasofen, in welchem die Flammen ein System von Röhren erhitzen, durch welche die zu erwärmende Luft streicht, bis zu 200 C. (British Association, Leeds, Section B; ChN. **62**. 193 bis 194.) BODLÄNDER.

Georg Kassner, *Eine neue Anwendung des bleisauren Kalkes* (vgl. **90**. I. 577). Vf. hat bei weiteren Verss. gefunden, daſs der bleisaure Kalk vorteilhaft als Ersatz des Bleisuperoxydes in der Zündrequisitenfabrikation verwendet werden kann. Wie PbO_2 zers. sich derselbe bei einer nicht zu niedrigen Temperatur u. nicht plötzlich, d. h. giebt den verfügbaren O ganz allmählich ab. Bleisaurer Kalk wird wie PbO_2 durch Reduktionsmittel bis zu metallischem Pb verwandelt. Ca_2PbO_4 ist geradezu als eine Verb. von PbO_2 mit 2 CaO aufzufassen und das erstere darin als sehr fein verteilt zu betrachten, wodurch die Wirkung als PbO_2 gesteigert werden muſs. Die Ggw. des stark basischen CaO verleiht andererseits der Verb. die wertvolle Eigenschaft, Säuren in gasförmigem oder fl. Zustande zu binden, wodurch zur Verminderung des lästigen Rauches bei Verbrennung von Zündmischungen beigetragen wird. In dem Abbrandrückstande einer aus Schwefelantimon, Ca_2PbO_4 u. a. Ingredienzien dargest. Zündmischung wies Vf. beträchtliche Mengen $CaSO_4$ nach. Die erhärtenden Eigenschaften des Ca_2PbO_4 bei Einw. von W. bedingen weiterhin eine gröſsere Festigkeit u. Bindekraft gegenüber PbO_2, so daſs an dem sonst zuzuführenden Bindemittel, Gummi, Leim, Dextrin etc. erheblich gespart wird. Als gröſsten Vorzug vor dem PbO_2 bezeichnet Vf. denjenigen der Billigkeit, bezügl. des wirksamen O; die gröſsten Quantitäten von CaO u. PbO vereinigen sich unter Aufnahme von Luftsauerstoff in wenig Minuten Glühzeit zu Ca_2PbO_4. Die Verb. wird bereits von der Staſsfurter chemischen Fabrik (vormals VORSTER u. GRÜNEBERG) im Groſsen dargestellt. Vf. hat selbst Zündmischungen für Zündhölzer zusammengestellt. (ChJ. **13**. 392—93. Breslau.) HEFELMANN.

F. Scheiding, *Über die Schutzmaſsregeln bei Herstellung des Nitroglycerins.* Die Schutzmaſsregeln, welche bei der Fabrikation der Sprengstoffe bestehen, zerfallen 1. in geeigneter Einrichtung der Apparate u. Gebäude, 2. in der Art des Betriebes, 3. in der Überwachung der erteilten Vorschriften u. 4. in der Beschaffenheit der Rohstoffe. Sie sind je nach Art der herzustellenden Sprengstoffe verschieden. Vf. bespricht die bei der Nitroglycerinherstellung notwendigen Schutzmaſsregeln im Zusammenhange mit dem Fabrikationsvorgange dieses Präparates. Demnach zählt er die Maſsregeln bei Herstellung der Nitriersäure, beim Mischen mit Glycerin, das Trennen u. Waschen des rohen Nitroglycerins von den sauren Fll. auf. (ZAng. 1890. 609 bis 613. 15/10. Vortrag. Bremen.) PROSKAUER.

A. u. P. Buisine, *Bleichen von Bienenwachs.* Das Wachs wurde nach den üblichen Methoden gebleicht u. nach dem von den Vff. früher (**90**. II. 220) beschriebenen Verfahren untersucht. Das am meisten angewandte Bleichverfahren besteht in der Aussetzung des Wachses an die Luft u. an das Licht. Die Zus. eines reinen, gelben Wachses u. im Vergleiche damit desselben Wachses, nachdem es nach diesem Verfahren gebleicht worden war, zeigt die folgende Tabelle, in welcher I den F. des Wachses, II die freien Säuren in mg KOH für 1 g Wachs, III die Gesamtmenge der Säuren in mg KOH für 1 g Wachs, IV das von 100 g Wachs fixierte Jod, V das Wasserstoffvolum in ccm aus 1 g Wachs (vergl. die oben zitierte Arbeit), u. VI die KW-stoffe für 100 g Wachs angeben:

	I	II	III	IV	V	VI
Gelbes Wachs	63 —64°	19—21	91—95	10—11	53,5—55	13—14
Gebleichtes Wachs	63,5—64	20—21	93—100	6— 7	54 —55	11—12.

Wie man sieht, sind Unterschiede kaum vorhanden, aufser unter IV, welches das fixierte Jod angiebt. Die Wirk. der Bleiche besteht daher darin, dafs aufser dem Farbstoffe, welcher eine totale Verbrennung erfährt (der Gesamtverlust des Wachses bei der Bleiche beträgt 1—2 Gewichtsprozente), die nicht gesättigten Säuren u. KW-stoffe O aufnehmen u. gesättigte Verbb. geben.

In der Praxis bleicht man niemals reines Wachs, sondern setzt demselben vorher 3—5% Talg hinzu. Die Zus. eines gebleichten Wachses mit diesem Zusatze war die folgende, wobei die Zahlen I—VI die oben angeführte Bedeutung haben:

I	II	III	IV	V	VI
63,5—64°	21—23	103—115	6—7	53,5—57	11—12.

Das gebleichte Wachs mit dem üblichen Talgzusatze unterscheidet sich also von dem reinen, gelben Wachs (siehe die erste Tabelle) durch seinen Gehalt an Säuren, den Jodtiter u. den Gehalt an KW-stoffen. Wie sich Talg allein verhält, wenn derselbe für sich der Luft ausgesetzt wird, zeigen folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V
Frischer Talg	47,5	2,75	202	36,01	52,5
Gebleicht. Talg	48,5	4,86	213	27,68	60,4.

Von anderen Mitteln zum Bleichen des Wachses sind anzuführen: Tierkohle u. oxydierend wirkende Reagenzien, wie Permanganat, Dichromat, Wasserstoffsuperoxyd u. Terpentinöl. Die Zus. der auf diese Weise gebleichten Wachsproben zeigen die folgenden Zahlen im Vergleich mit der Zus. der beiden reinen, gelben Wachsarten, welche zu den Bleichversuchen dienten:

	I	II	III	IV	V	VI
Reines, gelbes Wachs	63,5°	20,17	93,49	10,87	53	13,54
Mit Terpentinöl	63,5	20,2	100,4	6,78	54,9	12,39
Mit Wasserstoffsuperoxyd	63,5	19,87	98,42	6,26	56,1	12,53
Reines, gelbes Wachs	63	20,4	95,06	11,23	54,5	14,30
Mit Tierkohle	63	19,71	93,20	11,36	53,6	13,30
Mit Permanganat	63,7	22,63	103,29	2,64	„	„
„	63,5	21,96	99,23	5,80	55,5	13,34
Mit Dichromat	63,2	21,86	98,90	7,94	51	13,24
„	64	23,43	107,72	1,08	53,6	11,77

(BPar. [3.] **4**. 465—70.) SACHSSE.

Raphael Dubois, *Farbstoffe der gelben Seide.* Vf. hat gewonnen: 1. einen goldgelben Farbstoff, der sich in Lsgg. von Kaliumcarbonat l. u. durch Essigsäure daraus

in glänzenden Flittern gefällt wird. 2. Krystalle, welche im durchfallenden Lichte gelbrot, im reflektierten rotbraun sind. 3. Eine amorphe, citronengelbe M. 4. Oktaedrische, citronengelbe Krystalle, dem Schwefel ähnlich. 5. Einen dunkelbläulich grünen Farbstoff in sehr geringer Menge u. wahrscheinlich krystallinisch. Das Gemenge der Farbstoffe 2, 3 u. 4 bietet nach dem Vf. grofse Ähnlichkeit mit dem vegetabilischen Carotin. (Cr. **111**. 482—83. [29/9.*].) SACHSSE.

William Thomson, *Notiz über die Vulkanisation und das Verderben von Kautschuk.* Es wird allgemein angenommen, dafs bei der Vulkanisation auf kaltem Wege durch Behandlung des Kautschuks mit einer Lsg. von Chlorschwefel in CS_2 der Schwefel der vulkanisierende Bestandteil ist, ebenso wie bei der Vulkanisierung in der Wärme, und dafs das Chlor bei der Zerlegung des Chlorschwefels als HCl ausgeschieden wird. Bei der Unters. zahlreicher Proben Kautschuk, die nach dieser Methode vulkanisiert waren, ergab sich aber immer, dafs die Menge des Chlors in demselben die des Schwefels bei weitem überwog; das Chlor war aber nicht mechanisch als HCl oder sonst beigemengt, denn es konnte nicht durch W. ausgezogen werden. Das Vulkanisierende ist also das Chlor; der Schwefel wird zum gröfsten Teil im CS_2 gel., mit diesem entfernt und verbindet sich nur zum geringeren mit dem Kautschuk. Daraus erklärt es sich auch ungezwungen, dafs die höheren Chloride des Schwefels, weil sie zuviel Chlor abspalten, den Kautschuk zu hart machen. Die Kautschuksurrogate, welche durch Einw. von Chlorschwefel auf Raps- u. Leinöl und andere Öle fabriziert werden, enthalten auch mehr Chlor und Schwefel, und dasselbe ist bei den aus ihnen durch Ä. ausziehbaren öligen Prodd. der Fall. Auch hier vulkanisiert in erster Linie das Chlor. — Es ist übrigens ein Irrtum der Fabrikanten, zu glauben, dafs diejenigen Surrogate, welche mit Ä. ausziehbare ölige Stoffe enthalten, den beigemengten Kautschuk verderben; derselbe wird vielmehr dadurch befähigt, höhere Temperaturen auszuhalten, ohne zu erhärten. — Wenn bei Herstellung von wasserdichten Stoffen solche verwendet werden, die unter Anwendung von Kupfersalzen gefärbt wurden, so wird der Kautschuküberzug brüchig und in noch höherem Grade, wenn die Stoffe ölige Substanzen enthalten, in denen das Kupfer gel. ist. Schon äufserst geringe Mengen Kupfer genügen, um den verderblichen Einfluſs auf den Kautschuk hervorzurufen, und selbst Erwärmen der Stoffe auf einer Unterlage von Kupfer verdirbt die imprägnierten Stoffe in weitaus höherem Grade, als Erwärmen auf einer Unterlage eines anderen Metalls. (British Association. Leeds. Section B; ChN. **62**. 192—93.) BODLÄNDER.

P. L. Jumeau, *Über die Verfälschung des Leders durch Glykose.* Es werden unter verschiedenen Namen Stoffe in den Handel gebracht u. auch in den Gerbereien vielfach benutzt, die nur dazu dienen, das Leder durch Imprägnierung mit Glykose schwerer zu machen. Neun Sorten Leder wiesen einen Gehalt von 7,30—27,08% Glykose auf, wodurch natürlich den Gerbern ein grofser Gewinn, den Konsumenten grofser Schaden erwächst. (JPCh. [5.] **22**. 294—95.) BODLÄNDER.

Patente.

A. Sommer, Berkeley, Californien, V. St. A., *Neuerung an Schmiermitteln.* Um den Schmierwert von Maschinenschmiermitteln zu erhöhen, setzt man ihnen mit Chlorschwefel behandelte (sog. „sulfochlorinierte") neutrale Öle oder Fette zu, auf deren Herstellung in neutralem Zustande sich die Patente Nr. 50282 u. 50543 (vgl. S. 127 bezw. 233) beziehen. Oder man behandelt, falls die Natur der Öle oder Fette, welche das Schmiermittel enthält, dies gestattet, letzteres direkt mit Chlorschwefel u. neutralisiert darauf das Gemisch. Die neuen Schmiermittel sollen nach Angabe des Erfinders sich durch einen sehr hohen Grad von Schlüpfrigkeit auszeichnen. Als

Beispiel wird u. a. ein breiiges Schmiermittel aus 1 Tl. Talg u. 2 Tln. breiigen Petroleumrückstandes angegeben, welches mit 13% vom Gewicht des Talges an Chlorschwefel behandelt oder „sulfochloriniert" u. mit 2½% pulverisiertem Calciumhydroxyd neutralisiert wird, ferner ein flüssiges Schmiermittel aus 1 Tl. Chlorschwefel, 5 Tln. Talgöl, 6 Tln. Paraffinöl und 3½% von letzterem an Calciumhydroxyd. Der überschüssige Kalk wird durch Stehenlassen des Gemisches an einem warmen Orte zum Absetzen gebracht. (Pbl. **11**. 549. DRP. 52166. 5/9. 88.)

F. Bense, Einbeck. *Säurefreie Wichse für Lederwaren.* Die Wichse enthält neben den gebräuchlichen Bestandteilen (Beinschwarz, Fett, Zucker) eine Caseïn-Borax- oder Caseïn-Sodalsg. und harzsaures Eisen.

Die Caseïnlsg. soll der Wichse einen hohen Glanz verleihen, während infolge der Ggw. des harzsauren Eisens das Leder echt schwarz gefärbt wird. (Pbl. **11**. 569. DRP. 52558. 18/8. 89.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Darstellung von orangegelben Farbstoffen.* Der orangegelbe Farbstoff Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol hat, ebenso wie der entsprechende Tolidinfarbstoff, die Eigenschaft, daſs seine Nuance durch Alkalien verändert wird. Dieser beim Färben störende Übelstand wird dadurch beseitigt, daſs man die freie Hydroxylgruppe des im Farbstoff enthaltenen Phenolrestes alkyliert, indem man die alkalische Lsg. desselben mit Alkohol u. Bromäthyl einige Zeit im Wasserbade erwärmt. (Pbl. **11**. 528. DRP. 52328. 1/11. 89. — VI. Zus.-Pat. zu Nr. 46953. C. **89**. II. 64.)

Pick, Lange & Co., Amersfoort, Holland. *Darstellung von geschwefelten Kondensationsprodukten des p-Toluidins.* p-Toluidin läſst sich durch Erhitzen mit schwefliger Säure unter partieller Reduktion der letzteren in geschwefelte Kondensationsprodukte überführen. In dem entstehenden Gemenge ist das Dehydrothiotoluidin vom F. 191° mit Sicherheit nachgewiesen, die Anwesenheit der Primulinbase ist sehr wahrscheinlich.

Das Verfahren besteht darin, daſs man auf 70—80° erhitztes p-Toluidin am besten unter Zusatz einer geringen Menge Schwefel mit schwefliger Säure sättigt u. dann unter weiterem Einleiten des Gases die Temp. auf 220—250° steigert. Die Reaktionsmasse erstarrt beim Erkalten. Behufs weiterer Verarbeitung wird dieselbe in konzentrierter heiſser Salzsäure gelöst und mit einem Überschuſs von W. das Kondensationsprodukt in gelben Flocken gefällt.

An Stelle von gasförmiger schwefliger Säure kann man auch das Toluidin mit sauren schwefligsauren Salzen erhitzen. (Pbl. **11**. 569. DRP. 52509. 27/6. 89.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen aus 1—8—Dioxynaphtalin.* 24,5 kg naphtionsaures Natron löst man in 550 kg Wasser, setzt zur Lösung 100 kg Eis und 73 kg Salzsäure (25% HCl) und diazotiert mit 7 kg Natriumnitrit, gelöst in 28 kg Wasser.

Die Diazoverb. trägt man in eine Lsg. von 16 kg Dioxynaphtalin in 27 kg calcinierter Soda und 1200 kg W. ein. Der entsprechende Niederschlag wird nach zweistündigem Rühren auf dem Filter gesammelt, gepreſst u. zur Reinigung in 8000 kg W. unter Zusatz von 0,5 calcinierter Soda kochend gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mit Kochsalz gefällt, gepreſst u. getrocknet. (Pbl. **11**. 607. DRP. 51559. 30/4. 89.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. *Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim.* Während die bisher bekannten Diamine, welche sich von Ketonen ableiten, sich zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen als unbrauchbar erwiesen haben, lassen sich aus dem p-Diamidodiphenylenketoxim (aus Diamidodiphenylenketon u. Hydroxylamin) Farbstoffe erhalten, welche hervorragende Affinität zur Pflanzenfaser zeigen. Die symmetrischen Farbstoffe aus dem Ketoxim mit 2 Mol. Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure (BRÖNNER), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure sind amaranthfarben, diejenigen mit Salicylsäure orangegelb. Aufser diesen sind auch rot- bis violettbraune, unsymmetrische Farbstoffe dargestellt worden. (Pbl. **11**. 594. DRP. 52596. 13/12. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 11. Nov. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 23. 26. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Bader, *Über die Affinitätsgröfsen organischer Säuren und ihre Beziehung zur Zusammensetzung und Konstitution derselben.* In Fortsetzung der Unterss. von OSTWALD (**89**. I. 662. 774; **89**. II. 14) hat Vf. eine grofse Anzahl organischer Säuren auf das galvanische Leitungsvermögen untersucht, welches sie in wss. Lsg. besitzen. Zur Unters. gelangten hauptsächlich andere Säuren als Carbonsäuren, nämlich Phenole u. Abkömmlinge des Cyanamids.

Es ergab sich, dafs die ein- und mehrwertigen Phenole alle ziemlich gleich schwache Säuren sind und zu schlecht leiten, um eine Berechnung ihrer Affinitätskonstanten nach der OSTWALD'schen Formel zu ermöglichen. Anlagerung von Alkylgruppen an den Benzolkern erhöht die Leitfähigkeit u. war in einigen Fällen die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Verd. durchaus der Dissociationsformel entsprechend, so dafs sich die Affinitätsgröfse scharf ermitteln liefs. Chlor allein vermag in den Phenolen substituiert ihren aciden Charakter nicht nennenswert zu vergröfsern, dagegen sind die Nitro- u. Dinitrophenole schon ziemlich starke Säuren, und man kann aus der Gröfse ihrer Affinitätskonstanten einen sicheren Schlufs auf die Stellung ziehen, in welche sich die substituierten Radikale zur Hydroxylgruppe befinden. Trinitroderivate sind Säuren, deren Stärke denjenigen der stärksten Mineralsäuren wenig nachsteht und welche demgemäfs zu stark elektrolytisch dissociiert sind, um die Konstante sicher berechnen zu können. Mononitroresorcine leiten vermöge der zweiten Hydroxylgruppe besser als die entsprechenden Nitrophenole, verhalten sich aber in ihrer Leitfähigkeit wie einbasische Säuren.

Von den Cyanamidverbindungen sind diejenigen mit Carbonsäureresten stärker, als solche mit Sulfonsäureradikalen; die ersteren übertreffen sogar die entsprechenden Carbonsäuren selbst nicht unerheblich an Leitfähigkeit, vor allem aber scheinen die Säurecyanide der Dissociationsgleichung zu genügen. Die Abnahme der Konstanten in einzelnen Fällen hat ihren Grund in der Unbeständigkeit der Substanz in wss. Lsg.

Aufserdem finden sich in der Abhandlung anhangsweise noch einige an Carbonsäuren gelegentlich angestellte Messungen; auf die hier gewonnenen Resultate, sowie auf die vielen interessanten Einzelheiten, welche sich bei der Diskussion der Beziehungen zwischen Leitvermögen und Konstitution ergeben haben, kann hier nicht eingegangen werden; erwähnt sei nur noch, dafs aus dem Leitvermögen der gewöhnlichen Zimmtsäure u. der Isozimmtsäure (Affinitätskonstante, rerp. 0,0355 und 0,0156) auf folgende Konstitution der beiden Säuren geschlossen werden mufs:

Gewöhnliche Zimmtsäure. Isozimmtsäure.

Hiernach würden also beide Säuren in einem ähnlichen Isomerieverhältnisse stehen wie Fumar- u. Maleïnsäure. (ZP. **6**. 289—316. 28/8. [August.] Phys.-chem. Labor. Leipzig.) NERNST.

H. J. Hamburger, *Die isotonischen Koeffizienten und die roten Blutkörperchen.* Versetzt man 2 ccm defibrinierten Rinderbluts mit etwa der zehnfachen Menge einer 1,04%igen oder konzentrierteren KNO_3-Lsg., so setzen sich die Blutkörperchen vollkommen zu Boden, während eine klare, fast farblose Fl. zurückbleibt; wendet man hingegen eine 0,96% oder verdünntere KNO_3-Lsg. an, so senken sich die Blutkörperchen weniger vollständig zu Boden, und die überstehende Fl. ist rot gefärbt, und zwar ist die Abgabe von Farbstoff (Hämoglobin) um so augenfälliger, je geringer die Konz. der Salzlsg. ist. Führt man mit Lsgg. anderer Stoffe die analogen Versuche aus, so lassen sich ebenfalls zwei Grenzen der Konz. angeben, oberhalb deren kein Austritt von Farbstoff erfolgt, wohl aber unterhalb derselben, u. das Mittel aus diesen beiden Konzentrationen ist diejenige, welche mit dem Inhalt der Blutkörperchen im Gleichgewichte sich befindet, d. h. mit ihm isotonisch (isosmotisch) ist. Thatsächlich führten denn auch eine Anzahl Versuche, welche mit Lsgg. von verschiedenen Salzen und von Rohrzucker ausgeführt wurden, zu den gleichen Konzentrationsverhältnissen, wie sie von DE VRIES bei seinen bekannten Verss. nach der plasmolytischen Methode (**89**. I. 364) gefunden wurden, und auch an dem Beobachtungsmateriale des Vf.'s finden sich die bekannten Beziehungen zur Molekulargröfse wieder; es sind also z. B. äquivalente Lsgg. binärer Elektrolyte, wie KJ, NaJ, KBr, NaBr etc. genau isosmotisch. Bei den eben angeführten vier Salzen nämlich waren Lsgg. von 1,54, 1,55, 1,17, 1,02% isotonisch, während Lsgg. von 1,66, 1,50, 1,19, 1,02% einander äquivalent sind. Die Methode des Vf.'s dürfte also zur Ermittelung isosmotischer Lsgg. besser geeignet sein, als die plasmolytische, welche jener an Einfachheit und Genauigkeit nachsteht; natürlich aber verbietet sich die Anwendung von Stoffen, die fast in jeder Konz. die Blutkörperchen zerstören, wie Glycerin u. Ammoniumsalze. Anstatt Rinderbluts kann mit gleichem Erfolge auch eine beliebige andere Blutart verwendet werden.

Auffallender Weise aber stellte sich heraus, dafs bei Behandlung der verschiedensten Blutarten mit hyperisotonischen oder hypiisotonischen Lsgg. trotz der Abgabe des Farbstoffes im zweiten Falle die wasseranziehende Kraft (osmotische Spannung) der Blutkörperchen keine Änderung erfährt. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Vf. an, dafs die Wandung der Blutkörperchen im hohen Grade permeabel für die Salze sei, wofür in der That direkte Versuche sprechen, u. dafs nach Versetzung defibrinierten Blutes mit Salzlsgg. verschiedener Konz. eine Auswechselung zwischen den im Inhalte der Blutkörperchen u. in der umgebenden Fl. gelösten Stoffen stattfindet, jedoch in einem derartigen Verhältnis, dafs die osmotische Spannung keines von beiden hierdurch eine Änderung erfährt. Würde sich dies bestätigen, so müfste die Osmose bei den Blutkörperchen als eine wesentlich von derjenigen der Pflanzenzellen verschiedene Erscheinung angesehen werden. (ZP. **6**. 319—33. 28/10. [3. Sept.] Utrecht.) NERNST.

J. Hertz, *Über die Molekulargröfse von Schwefel, Phosphor u. Jod in Lösungen.* Nach der RAOULT'schen Gefrierpunktsmethode ergab sich für Phosphor, gel. in Bz. bei Depressionen von 0,2—0,6° die Molekulargröfse 128—130, dem Werte für P_4 = 123,8 nahe kommend; für Schwefel gelöst in Naphtalin bei Depressionen von 0,6 bis 0,8° 262—280, welche Zahlen für unendliche Verd. extrapoliert zu 254 führen, während S_8 dem Werte 256 entspricht. Jod, welches sich in Naphtalin mit schöner dunkelbordeauxroter Farbe löst, lieferte auf J_2 trefflich stimmende Resultate. Diese Ergebnisse bestätigen auf das beste die von BECKMANN nach dessen Siedemethode (**90**. I. 516) gewonnenen. (ZP. **6**. 358—59. 28/10. Physikal. Inst. Berlin.) NERNST.

A. A. Trussewitsch, *Über die Bestimmung der Oberflächenspannung der Halogene.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. teilt mit, dafs er Messungen über die Oberflächenspannung flüssigen Chlors u. Broms begonnen, definitive Zahlen jedoch noch nicht erhalten habe. (ZP. **6**. 360—61. 28/10. Warschau.) NERNST.

C. A. Perkins, *Notiz über die Dampftension von Schwefelsäure.* Einige nach DALTON's Methode angestellte Vers., bei denen die Ablesung des Quecksilbermeniskus mittels eines näher beschriebenen Kathedometermikroskops geschah, führten zu dem Resultate, dafs die Dampfspannung käuflicher Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls weniger als 0,01 mm Quecksilber beträgt. (Sil. **40**. 301—2. Oktober.) NERNST.

J. G. Mac Gregor, *Über die Veränderungen der Dichte mit der Konzentration verdünnter wässeriger Lösungen verschiedener Salze.* Innerhalb schwacher Konzentrationen wächst bei vielen Salzen die Differenz von D. der Lsg. ‚D_t‚ gegen D. des reinen W. ‚d, proportional mit dem Gehalte ‚p, der Lsgg. an wasserfreiem Salze; es ist also:

$$D_t = d_t + kp,$$

wo k eine Konstante ist. Bei folgenden Lösungen wurde vom Verf. selbst die Bestimmung von D. vorgenommen:

Prozentgehalt an wasserfreiem Salz	D_4^{20}. beob.	D_4^{20}. ber.	Differenz.
$ZnSO_4$	t 20°	$D_{20°} = 0{,}99827$	$+ 0{,}0103918\,p$
1,1622	1,01032	1,01035	+ 0,00003
1,8698	1,01774	1,01770	— 0,00004
2,7281	1,02662	1,02662	0,00000
5,9150	1,06104	1,05973	— 0,00131.
$MgSO_4$	t 20°	$D_{20°} = 0{,}99827$	$+ 0{,}0106324\,p$
0,6907	1,00553	1,00561	+ 0,00008
1,6525	1,01584	1,01584	0,00000
2,5809	1,02525	1,02571	+ 0,00046
3,7689	1,03700	1,03834	+ 0,00134.
$FeSO_4$	t 20°	$D_{20°} = 0{,}99827$	$+ 0{,}009\,9486\,p$
0,8461	1,00666	1,00669	+ 0,00003
1,3618	1,01183	1,01182	— 0,00001
2,4060	1,02229	1,02221	— 0,00008
2,6064	1,02420	1,02420	0,00000.
$AlK(SO_4)_2$	t 20°	$D_{20°} = 0{,}99827$	$+ 0{,}009\,5187\,p$
0,7215	1,00512	1,00514	+ 0,00002
0,7438	1,00535	1,00535	0,00006
1,7260	1,01465	1,01470	+ 0,00005.

Die allgemeine Formel ist giltig bei folgenden vom Vf. u. anderen untersuchten Salzen innerhalb der angegebenen Grenzen.

	$ZnSO_4$	$MgSO_4$	$FeSO_4$	$CuSO_4$	$CdSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$
Grenze	3%	2%	2,6%	2%	3%	2,5%
k	0,0103918	0,0106324	0,099486	0,0098427	0,0097329	0,0092083

$AlK(SO_4)_2$	K_2SO_4	Na_2SO_4	KHO	NaHO
1,7%	2,5%	4%	5%	2%
0,0095187	0,0081600	0,0091267	0,0093717	0,0145630.

Die Werte von k haben bei den einzelnen Salzen keine gewissen Unterschiede. (Trans. Royal. Soc. Canada; ChN. **62**. 223—24 u. 232—34.) BODLÄNDER.

F. Stohmann, *Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.* Die Arbeit enthält eine übersichtliche tabellarische Zusammenstellung der Verbrennungswärmen, welche seit 1852 bis Ende August 1890 von ANDRÉ, BERTHELOT, FAVRE, FOGH,

Herzberg, Kleber, Louguinine, Langbein, Matignon, Ossipoff, Ogier, Petit, Recoura, Rodatz, Rubner, Silbermann, Stohmann, Thomsen, Vieille, Wilsing publiziert sind, nebst den Litteraturnachweisen sowie einige noch unveröffentlichte Messungen des Vf.'s. (ZP. **6**. 334—57. 28/10. [Aug.] Leipzig.) Nernst.

Anorganische Chemie.

A. Fock u. **K. Klüss**, *Pyroschwefligsaures Ammonium*. Während Ammon- u. Kaliumsalze derselben Säuren meistens isomorph sind, finden sich bei den Säuren des Schwefels einige Ausnahmen. Die Beispiele werden vermehrt durch den Nachweis, dafs pyroschwefligsaures Ammon, $(NH_4)_2S_2O_5$, rhombisch, also nicht wie das Kaliumsalz monosymmetrisch, krystallisiert. a : b : c = 0,3939 : 1 : 0,4770, Axenebene = Basis, 2 E. = 57° in Glas für Na, starke Dispersion, $\varrho > r$. (B. **23**. 3149—51. 10/11. [30/10.] Berlin. II. Univ.-Lab.) Wagner.

Emanuel Glatzel, *Darstellung von Chrom aus Kaliumchromchlorid und Magnesium*. 100 g $K_2Cr_2O_7$ werden in möglichst wenig W. gel., mit 400 ccm HCl (D. 1,124) u. 100 ccm 80%ig. A. versetzt, hierzu setzt man 160 g KCl, verdampft u. entwässert das Gemenge von Kaliumchromichlorid u. HCl vollständig. Man pulverisiert, mischt mit 50 g Mg-Feilspänen u. erhitzt im bedeckten hessischen Tiegel bis zur Rotglut. Die Temperatur darf nicht bis zur Verdampfung des KCl gesteigert werden, weil sonst Cr verbrennt. Die Schmelze wird mit W. ausgelaugt, mit verd. HNO_3 ausgekocht, durch Dekantieren gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 27 g. Das fein verteilte Chrom ähnelt zerriebenem Schiefer, besteht aus mkr. weifsen oder speifsgelben Krystallen u. hat bleifarbenen Strich. D_{16}. 6,737 u. 6,7179, nicht magnetisch, schmilzt im Deville'schen Ofen. Gefunden wurden 99,53 u. 99,57% Cr; Si u. Mg ist nicht vorhanden, HCl l. unter H-Entwickelung bis auf minimale Spuren auf. (B. **23**. 3127—30. 10/11. [25/10.] Breslau. Lab. der Oberrealschule.) Wagner.

U. Antony und **A. Lucchesi**, *Goldsulfid Au_2S_3*. Von den Schwefelverbb. des Goldes sind Au_2S u. Au_2S_2 sicher bekannt, während das Sulfid Au_2S_3 von manchen Seiten bezweifelt wird. Da die Temp. einen grofsen Einfluſs auf die Einw. von H_2S auf Goldchlorid hat, so wandten Vff. niedere Temp. an, konnten aber trotzdem auf wss. Wege das gewünschte Ziel nicht erreichen. Es wurde danach die Einw. von H_2S auf trockenes Goldchlorid versucht. Da aber trockenes und von metallischem Gold, sowie von Goldchlorür freies Chlorid schwer darzustellen ist, so wurde das Doppelsalz Chlorkalium-Goldchlorid angewandt und dieses vollständig trocken und auf — 10° abgekühlt durch trockenen und ebenfalls abgekühlten H_2S zers., bis die Entwickelung von HCl aufgehört hatte. Als aber das braune Reaktionsprodukt zur Entfernung des KCl mit k. W. behandelt wurde, trat H_2S-Entwickelung ein, die Fl. trübte sich von ausgeschiedenem S, es schied sich Gold ab, u. in dem Filtrate zeigte sich Schwefelsäure. Vff. mufsten sich daher damit begnügen, in dem ungereinigten Prod. das Verhältnis zwischen Au und S zu bestimmen, wobei mit der Formel Au_2S_3 übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Da die braune Reaktionsmasse mit absolutem A. nicht wie mit W. Zers. zeigte, so versuchten Vff., nunmehr von dem Goldchlorid-Chlorlithium auszugehen, um dann das LiCl mit absolutem A. ausziehen zu können. Dieses Doppelsalz wurde durch Auflösen von Goldchlorid und Chlorlithium in W. in molekularen Verhältnissen u. Krystallisieren gewonnen. Die möglichst von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden über Ätzkali getrocknet und waren citronengelb. Auf 70° im Luftstrome erwärmt, tritt keine Veränderung ein, bei 90° entweicht W., bei 100—105° tritt neben dem Wasserverlust eine tiefere Zers. ein, es entweicht HCl, u. es findet eine teilweise Reduktion zu metallischem Golde statt. Das Salz ist zerfliefslich, absorbiert mit Begierde Feuchtigkeit und ist daher

schwer längere Zeit vollkommen trocken aufzubewahren. Seine Formel ist $AuCl_3.LiCl + 2H_2O$. Läfst man auf dieses Salz bei $-10°$ H_2S einwirken, so erhält man ebenfalls eine braune M., die mit absolutem A. zur Entfernung des LiCl und dann mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen wird. Der Vers. zeigte, dafs sich hierbei keine Spur von Schwefel aufgelöst hatte. Nach abermaliger Behandlung mit A. und Ä. wurde dann im Stickstoffstrome bei 70° getrocknet. Das Prod. zeigte nunmehr die Zus. Au_2S_3, dessen Existenz somit nachgewiesen ist.

Behandelt man das Lithiumgolddoppelsalz nicht bei niederer, sondern bei gewöhnlicher Temp. mit H_2S u. dann das Reaktionsprod. mit absolutem A., so erhält man alle die oben geschilderten Zersetzungserscheinungen. Die Ursache hierfür konnte allein in der höheren Temp., aber auch mit darin liegen, dafs bei dieser Temp. das Krystallwasser des Doppelsalzes mit dem H_2S eine Zers. eingeht. Der Vers. wurde daher wiederholt, nachdem aus dem Doppelsalz das Krystallwasser durch vorsichtiges Erhitzen erst ausgetrieben worden war. Nunmehr wurde nach Behandlung mit absolutem A. reines Au_2S_3 erhalten. Der Vers. zeigt also, dafs mit Ausschlufs allen W. die Verb. auch bei gewöhnlicher Temp. erhalten werden kann. Das Sulfid Au_2S_3 bildet ein amorphes, schwarzes Pulver von graphitähnlichem Aussehen, welches sich bei 200—205° vollständig in Schwefel und Gold zers. (Gz. **20**. 601—6. 1/10. Pisa. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

A. J. A. Prange, *Über einen allotropischen Zustand des Silbers.* Die von CAREY LEA dargestellte 1. Modifikation des Silbers (**89**. II. 314. 315. 740) wurde mit kleinen Abänderungen nach der LEA'schen Methode bereitet. Die rote Lsg. desselben wurde der Dialyse unterworfen, und es zeigte sich, dafs keine Spur Silber durch Pergamentpapier geht. Dafs demzufolge das Silber im kolloidalen Zustande sich in Lsg. befinde, wurde auch noch durch das Verhalten gegen verschiedene Agenzien, Säuren, Basen, Salze, indifferente Stoffe, wie Quarzpulver und Graphit, bestätigt, die eine Fällung hervorrufen, wie das bei vielen Kolloiden der Fall ist. Dafs keine Suspension vorliegt, beweist das Verhalten der Lsg. gegen einen Kegel sehr intensiven Lichtes (TYNDALL'scher Versuch), der beim Passieren der unveränderten Lsg. weder polarisiert wurde, noch seine Umrisse durch Vibrationen veränderte. Die Lsgg. absorbieren das Licht sehr stark, und durch eine weniger als 1 cm dicke Schicht einer Lsg. von 0,7 g Silber im Liter kann man nichts mehr sehen. Durch das Licht wird bei längerer Einw. das Silber ausgefällt; dasselbe wird durch Temperaturerhöhung u. Erniedrigung bewirkt. Die stärkste Lsg., die dargestellt werden konnte, enthielt 4,75 g Ag im Liter, aufserdem noch Ferrocitrat, war dick wie Sirup, hatte die Farbe des Broms u. zersetzte sich schnell. Die Lösungswärme von 1 g in 2,179 l W. ist 250,98 cal., in 0,2258 l W. 126,73 cal. — Das aus der Lsg. durch Ammonnitrat ausgefällte Silber wurde filtriert und mit Ammonnitratlsg. und darauf mit 90%igem A. gewaschen, bis derselbe keine Rk. mehr mit NESSLER'scher Lsg. gab. Es verlor beim Glühen 1,27% und enthielt 98,06% Ag. Beim Erhitzen im CO_2-Strome entwickelte es nur wenig nicht aus CO_2 bestehenden Gases, dessen Gehalt an Sauerstoff so gering war, dafs das Gas als der CO_2 beigemengte Luft angesehen werden konnte; jedenfalls sind die Gasmengen zu gering, als dafs man den Glühverlust auf Umwandlung einer Sauerstoff- oder Wasserstoffverb. des Silbers, als welche das allotropische Silber sonst hätte angesprochen werden können, in Silber zurückführen könnte. Die Umwandlungswärme von einem Gramm kolloidalem in gewöhnliches Silber beträgt + 59,3 bis 60,6 cal. (RPB. **9**. 121—33. Utrecht.) BODLÄNDER.

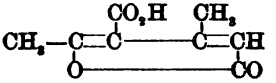
Organische Chemie.

Max Rosenfeld, *Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Natrium.* Natrium geht durch Verreiben mit festen Körpern in ein feines Pulver über, welches ohne äufsere Wärmezufuhr unter Erglühen auf die mit ihm gemengte Substanz reduzierend wirkt, so auf ZnO, PbO, Fe_2O_3, welche in Metall u. auf $CaSO_4$, welches in CaS verwandelt wird. Gemenge mit organischen Substanzen entzünden sich, so mit Gallus- u. Pyrogallussäure, Tannin, Inulin, Weizenstärke, Salicylsäure, Weinsäure. Andere Gemenge entzünden sich nur an feuchter Luft, so die aus Rohrzucker, Milchzucker, Mannit. Ist sämtlicher Sauerstoff der organischen Substanz als Carboxyl gebunden, so werden die Na-Salze der betreffenden Säuren gebildet. Stickstoffhaltige Verbb., in welchen kein O an N gebunden ist, werden, mit Na gemengt, erst beim Befeuchten zers., die Kohle enthält nicht immer Cyan. Das Gemenge aus Natrium (0,7) u. Chinin (1) verbrennt beim Befeuchten nach Art der Pharaoschlangen aus $Hg(CNS)_2$, die cyanfreie Kohle bildet beim Schmelzen mit Na Cyannatrium. Anscheinend ist die Kohle aus Pyridin- u. Chinolinderivaten cyanfrei. (B. **23**. 3147 bis 3149. 10/11. [29/10.] Teschen.) WAGNER.

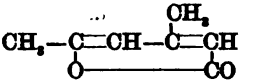
Mejer Wildermann, *Vorläufige Mitteilung über die Geschwindigkeit der Halogenierung der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.* Je mehr der positiv zu denkende Kohlenwasserstoff durch das weitere Eintreten negativer Elemente neutralisiert wird, um so langsamer erfolgt weitere Substitution durch Brom oder Chlor. Die Substitution erfolgt um so leichter, je gröfser der positive Teil ist. (B. **23**. 3174—76. 10/11. [30/10.] Stuttgart. HELL's org. Lab.) WAGNER.

Richard Anschütz, Paul Bendix u. **Wilhelm Kerp**, *Beiträge zur Kenntnis des Mesitenlaktons und der Isodehydracetsäure.* Durch die Unterss. der Vff. werden u. a. die von HANTZSCH (A. **222**. 1) für die *Isodehydracetsäure* (Mesitenlaktoncarbonsäure) I u. das *Mesitenlakton II* aufgestellten Formeln:

I



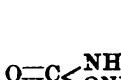
II

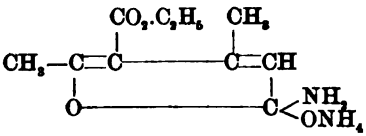


sicher gestellt. Die Resultate derselben sind folgende:

1. Das „ursprüngliche" Kondensationsprod. $C_{18}H_{22}O_9$ (F. 61°, dem Asbest ähnliche Nädelchen) von Acetessigäther u. konz. Schwefelsäure erwies sich als ein Gemenge, da es selbst durch indifferente Lösungsmittel (Chlf., Bzl.) in *Isodehydracetsäure* (F. 155°, asbestartige Nädelchen aus verd. wss. Lsg., Tafeln aus der Mutterlauge), u. *Isodehydracetsäureäthyläther*, $C_{10}H_{12}O_4$ (K. 166° bei 12 mm, wasserhelles Öl, ll. in A., Ä. etc., D^{20}_4. 1,1673, durch Destillation unter stark vermindertem Drucke rein darstellbar) zerlegt wird. Neben diesen beiden Körpern findet sich in dem Kondensationsprod. noch *Mesitenlakton* (F. 51,5°, K. 245°, K. 126° bei 11 mm), welches von der Isodehydracetsäure mittels Kaliumcarbonatlsg. u. von dem Isodehydracetsäureäthyläther durch Destillation unter stark vermindertem Drucke getrennt wird. 2. Der *Isodehydracetsäuremethyläther*, $C_9H_{10}O_4$ (F. 67—67,5°, K. 167° bei 14 mm, weifse Nadeln aus Ä.), erhalten aus dem Kaliumsalze u. Jodmethyl, eignet sich besonders zur Identifizierung der Isodehydracetsäure. 3. Durch Einw. von Kalilauge auf Isodehydracetsäureäthyläther erhielten Vff. nicht die Homomesaconsäure (F. 147°, HANTZSCH), sondern ein Gemenge mehrerer Verbb., aus welchem eine *zweibasische Säure*, $C_{10}H_{12}O_4$ (F. 221°, glasglänzende, prismatische Nadeln aus sd. W., Blättchen durch Fällung aus dem Bariumsalze, isomer mit dem Isodehydracetsäureäthyläther,

fast unl. in Ä., Bzl., Chlf., k. W.), u. eine *einbasische Säure*, $C_8H_{10}O_3$ (F. 149°, weiſse Nädelchen aus W., ll. in A., Ä., Chlf.) isoliert werden konnten. Derivate der zweibasischen Säure: a. *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{10}O_4K_2$, glasig, sehr hygroskopisch; b. *Bariumsalz*, $C_{10}H_{10}O_4Ba + 4H_2O$, weiſse Nadeln; c. *Methyläther*, $C_{10}H_{10}O_4(CH_3)_2$ (F. 71°, wasserhelle, prismatische Säulen aus Ä.) — Derivate der einbasischen Säure: *Bariumsalz*, $(C_8H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$, weiſse Nädelchen, b. *Silbersalz*, $C_8H_9O_3Ag$, weiſser, käsiger Nd. 4. Durch Einw. von trockenem Ammoniak in der Wärme geht das Mesitenlakton glatt in *Pseudolutidostyril*, $CH_3-\underset{NH}{C}-CH-C(CH_3)=\underset{CO}{CH}$ (B. **17**. 1019. 2903; Hantzsch), über, wodurch die von Hantzsch aufgestellte Formel des Mesitenlaktons bewiesen ist. 5. Trockenes Ammoniak wirkt auf Isodehydracetsäureäthyläther in der Wärme unter Bild. des entsprechenden *Laktams*, $C_{10}H_{13}NO_3$ (F. 137°, Nädelchen aus h. W.), welches mit einer der beiden von N. Collie (**87**. 478) durch Kondensation des sogen. Amidoacetessigäthers erhaltenen Verbb. identisch ist, weshalb beide Verbb. analog konstituiert sind. Auf Mesitenlakton u. Isodehydracetsäureäthyläther wirkt trockenes Ammoniak in der Wärme analog ein, wie wss. Ammoniak auf Cumalinsäure. 6. Eine Isodehydracetsäureäthylätherlsg. in trockenem A. u. Ä. liefert unter Addition von zwei Molekülen Ammoniak das Ammoniumsalz einer Säure, das Vff. in gewisser Beziehung als Analogon des carbaminsauren Ammoniums betrachten:





Eine wss. Lsg. dieses Ammoniumsalzes giebt mit Kupferchloridlsg. einen dunkelgrünen, krystallinischen Nd., $(C_{10}H_{14}O_4N)_2Cu + H_2O$. 7. Isodehydracetsäureäthyläther entsteht aus β-Chlorisocrotonsäureäthyläther u. Natriumacetessigsäureäthyläther, desgleichen der Isodehydracetsäuremethyläther aus β-Chlorisocrotonsäuremethyläther u. Natriumacetessigsäuremethyläther, so daſs die Isodehydracetsäure folglich Dimethylcumalinsäure ist. Das Verhalten des Ä. u. des Mesitenlaktons gegen Ammoniak ist dem der Cumalinsäure vollkommen analog. (A. **259**. 148—186. 6/9. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

H. Elion, *Darstellung und Eigenschaften des Natriumacetessigesters und Natriumäthylacetessigesters*. Vf. verweist auf seine früheren (RPB. II. 83. 203, III. 231) angegebene Methode zur Darst. einer ätherischen Lsg. von Natracetessigester. Der Ester muſs, um sich in Ä. zu lösen, völlig rein u. trocken sein, ihn über H_2SO_4 zu entwässern, gelang nicht. Da Michael (**88**. 1202) bei Darstellung der Acetylmalonsäure in Ä. unl., also unreinen Natracetessigester verwendete, müssen seine Verss. als nicht beweiskräftig für die Frage erachtet werden, ob ein von dem aus Chlorkohlensäureäther u. Natriummalonsäureäther unterschiedenes Prod. entsteht. (B. **23**. 3123—24. 10/11. [18/10.] Rotterdam.) Wagner.

W. Autenrieth, *Über einige schwefelhaltige Derivate des Acetessigesters, Methyl- und Äthylacetessigesters*. Die drei Typen der Ketonsäuren, Brenztraubensäure, Acetessigester u. Lävulinsäure kondensieren sich mit Phenylmerkaptan zu Merkaptolsäuren (R. Escales u. E. Baumann, B. **19**. 1788). Diese sind unl. in W. u. verhalten sich gegenüber Säuren u. Alkalien verschieden, indem gegen Säuren die aus α- u. β-Ketonsäuren erhaltenen Verbb., gegen fixe Alkalien aber die beiden Thiophenylreste in α- u. γ-Stellung beständig sind, während Säuren die γ-Merkaptolsäuren zerlegen u. durch Alkalien bei β-Stellung Merkaptanspaltung eintritt. Auch gegen Kaliumpermanganat verhalten sich die Merkaptolsäuren verschieden. So lie-

fert z. B. die α-Dithiophenylpropionsäure (Phenylmerkaptol der Brenztraubensäure) das Äthylidendiphenylsulfon, $CH_3—CH(SO_2C_6H_5)_2$, die Phenylmerkaptollävulinsäure dagegen mit Permanganat kein Disulfon. Der β-Dithioäthylbuttersäureester, $CH_3—C(SC_2H_5)_2—CH_2—CO_2.C_2H_5$, wird nach BAUMANN (B. **19**. 2810) zu β-Diäthylsulfonbuttersäureester, $CH_3—C(SO_2C_2H_5)—CH_2—CO_2.C_2H_5$, oxydiert, aus welchem mittels Alkalien die β-Äthylsulfonisocrotonsäure gewonnen wird. Genau so verhält sich der *β-Diphenylsulfonbuttersäureester*, $CH_3—C(C_6H_5SO_2)_2—CH_2—CO_2.C_2H_5$ (F. 97°, glänzende Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht lösl. in h. A., Ä., Bzl.; erhalten aus β-Dithiophenylbuttersäureester durch Oxydation der Benzollsg. mit Permanganatlsg. u. Schwefelsäure), welcher schon in der Kälte von konz. Kalilauge gelöst wird, wobei unter Verseifung u. Abspaltung einer Phenylsulfongruppe die β-Phenylsulfonisocrotonsäure resultiert. Die alkylierten Disulfonester sind dagegen in kalter Kalilauge beinahe vollständig unl. u. werden erst beim längeren Kochen unter weitgehenden Zersetzungen gelöst; alkylierte Sulfoncrotonsäuren werden hierbei nicht gebildet. 1. *α-Äthyl-β-diäthylsulfonbuttersäureester*, $CH_3—C(C_2H_5SO_2)_2—CH(C_2H_5)—CO_2.C_2H_5$ (F. 87—88°, Blättchen, wl. in sd. W., ll. in Ä., Bzl., A.), erhalten durch Kondensation von Äthylacetessigester u. Äthylmerkaptan u. Oxydation des entstandenen α-Äthyl-β-dithioäthylbuttersäureesters mit Permanganatlsg. u. Schwefelsäure, ist unl. in kalter, konz. Kalilauge u. starkem Ammoniak u. liefert beim Kochen mit Ätzkali kein Crotonsäurederivat, $CH_3—C(SO_2C_2H_5)=C(C_2H_5)—(CO_2H)$. 2. *$\alpha$-Methyl-$\beta$-diäthylsulfonbuttersäureester*, $CH_3—C(C_2H_5SO_2)_2—CH(CH_3)—CO_2.C_2H_5$ (F. 79°, Blättchen aus W., ll. in h. W.), erhalten aus α-Methyl-β-dithioäthylbuttersäureester, $CH_3—C(C_2H_5S)_2—CH(CH_3)—CO_2.C_2H_5$, mittels Permanganat, wird durch Alkalien beim Kochen zers. 3. *α-Äthyl-β-dithiophenylbuttersäureester*, $CH_3—C(C_6H_5)_2—CH(C_2H_5)—CO_2.C_2H_5$ (F. 70—71°, glasglänzende Krystalle aus A., ll. in Ä., Bzl., A., unl in W., wird beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 kirschrot), erhalten aus Äthylacetessigester u. Phenylmerkaptan, liefert durch Oxydation mit Permanganat 4. *α-Äthyl-β-diphenylsulfonbuttersäureester*, $CH_3—C(C_6H_5SO_2)_2—CH(C_2H_5)—CO_2.C_2H_5$ (F. 111°, Krystalle aus A., ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W.), wird durch Alkalien zers. u. liefert hierbei kein Homologes der β-Phenylsulfonisocrotonsäure. (A. **259**. 365—73. 6/9. [1/7.] Freiburg i/B. Chem. Lab. d. Prof. E. BAUMANN.) WACHTER.

O. Löw, *Katalytische Reduktion der Sulfogruppe*. Nachdem die katalytische Reduktion der Nitrate zu NH_3 gelungen war (**90**. I. 790), versuchte Vf., Sulfate zu reduzieren. Dies gelang nicht, wohl aber wird aus formaldehydschwefliga. Na (oxymethylsulfos. Na, vergl. **90**. I. 582) H_2S gebildet, wenn man 5 g des Salzes, 10 g Soda u. 100 g mit 16 g Platinmohr (**90**. I. 577) kocht. Bei Verarbeitung größerer Mengen tritt auch der Geruch nach Methylmerkaptan auf. (B. **23**. 3125—26. 10/11. [7/11.].) WAGNER.

A. Berg, *Amylamine*. Die kürzlich (**90**. II. 869) von MALBOT veröffentlichte Mitteilung über die Darst. von Monoisobutylamin veranlaßt den Vf., über ähnliche Erfahrungen zu berichten. MALBOT hat durch Einw. von konz. wss. Ammoniak auf Amylchlorid in äquimolekularen Verhältnissen hauptsächlich Triamylamin erhalten. Setzt man aber dem Gemenge A. hinzu, so wird nach dem Vf. das Resultat ganz anders. Man läßt auf 1 Mol. Amylchlorid 1 Mol. Ammoniak in gesättigter wss. Lg. einwirken und fügt dem Gemenge soviel A. von 92° hinzu, um das Ganze aufzulösen (ungefähr das doppelte Gewicht des Chlorids). Nachdem 8—9 Stdn. auf 110—120° erhitzt worden ist, enthalten die Gefäße einen Absatz von Ammoniaksalz gemischt mit etwas Diamylaminchlorhydrat, die davon getrennte Fl. wird mit HCl gesättigt und destilliert, um den A. u. das unverändert gebliebene Amylchlorid zu entfernen. Die zurückbleibende Fl. erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen M., welche aus Diamylaminchlorhydrat besteht, und welche durch Umkrystallisieren aus sd. W. mit etwas Tierkohle vollständig rein erhalten werden kann. Die Mutterlaugen werden

eingedampft und der Rückstand mit Natron oder Kali zers. Die abgeschiedene M. besteht hauptsächlich aus Monoamylamin.

Um das Monoamylamin ganz rein zu erhalten, wurde die Methode von DUVILLIER u. BUISINE angewandt. Die verd. wss. Lsg. von Amylamin wird nach u. nach unter Vermeidung von Erhitzung mit der passenden Menge von Äthyloxalat versetzt, wobei sich ein reichlicher Nd. von in W. fast vollständig unl. Diamyloxamid bildet, welcher mit sd. W. ausgewaschen wird. Die Mutterlaugen u. Waschwässer geben beim Eindampfen eine reichliche Krystallisation von amyloxaminsaurem Amylamin, $C_5H_{11}.HN.CO.COOH.NH_2C_5H_{11}$, welches in h. W. ll., in k. W. wl. ist. Die Verb. wird sehr leicht durch wss. Kali zers., während das Diamyloxamid unter diesen Verhältnissen viel schwerer angegriffen wird. Behandelt man das amyloxaminsaure Amylamin mit Chlorcalcium, so erhält man amyloxaminsauren Kalk in glänzenden, wasserhaltigen Krystallblättchen. (Cr. **111**. 606—8. [27/10.*].) SACHSSE.

Richard Anschütz, *Über die Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und der Maleïnsäure.* Vf. stellte in Gemeinschaft mit MAURICE GAUTIER eine mit der bekannten Fumaraminsäure isomere Säure, die *Maleïnaminsäure I*, $C_4H_5NO_3$ (F. 152 bis 153°, durchsichtige Tafeln aus W., ll. in h. A. u. W.) dar, indem scharf getrocknetes Ammoniak in eine verdünnte Benzollsg. von Maleïnsäureanhydrid geleitet und das entstandene Ammoniumsalz der Aminsäure mit HCl versetzt wurde. In Gemeinschaft mit GERLINGS gewann Vf. die *Fumaranilsäure IV*, $C_{10}H_9NO_3$ (F. 230 bis 231°) durch Einw. von k. W. oder besser von verd. Alkalilsg. auf Fumaranilsäurechlorid (F. 119—120°, schwefelgelbe, prismatische Nadeln aus Ä., erhalten aus Fumarylchlorid u. einer zur Bild. von Fumarsäuredianilid unzureichenden Menge Anilin). Schon früher wurden beschrieben: a. die *Fumaraminsäure II*, $C_4H_5NO_3$ (F. 217°, aus Asparagin mit Jodmethyl u. Kalihydrat, B. **9**. 2116; AmCh. **6**. 419), u. b. *Maleïnanilsäure III*, $C_{10}H_9NO_3$ (F. 187—187,5°, aus Maleïnsäureanhydrid u. Anilin oder aus Maleïnanil, **87**. 892; **88**. 576, damals Fumaranilsäure genannt). Sämtliche vier Säuren werden durch alkoh. Kali in Fumarsäure umgewandelt, durch wss. Alkali gehen drei Säuren ebenfalls in Fumarsäure über, nur die Maleïnaminsäure liefert auf diesem Wege mit der gröfsten Leichtigkeit Maleïnsäure. Letzteres ist für die Maleïnaminsäure zur Unterscheidung von der Fumaraminsäure charakteristisch, und nimmt Vf. an, dafs das wss. Alkali aus der Maleïnsäure sofort das Ammoniak verdrängt, wodurch das gegen Alkalien beständige γ-Dioxylakton entsteht, während alkoh. Kali erst den Laktonring u. dann das Ammoniak oder Anilin abspaltet. Vf. erteilt demnach den beiden isomeren Anilin u. Anilsäuren folgende Formeln:

I	II	III	IV
$CHC(OH)(NH_2)$	$CHCONH_2$	$CHC(OH)(NHC_6H_5)$	$CHCONHC_6H_5$
$\|\quad >O$	$\|\|$	$\|\quad >O$	$\|\|$
$CHCO$	$CHCOOH$	$CHCO$	$CHCOOH$
(F. 152—153°)	(F. 217°)	(F. 187—187,5°)	(F. 230—231°)

Dem Asparagin, aus dem die Fumaraminsäure entsteht, verbleibt die seitherige Formel: $\begin{matrix}NH_2CHCONH_2\\ |\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$. Am Schlusse wendet sich Vf. gegen einige Bemerkungen von C. A. BISCHOFF (**90**. I. 750) hinsichtlich des Einflusses der Methyl- und Äthylgruppen beim Ersatz von Wasserstoffatomen der Maleïnsäure auf die Abspaltung von Wasser. BISCHOFF nimmt an, dafs hierbei eine weitere Annäherung der Carbonylgruppen im Zusammenhang mit der Verringerung der Entfernung der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome statt hat, so dafs der von den Hydroxylgruppen beanspruchte Platz innerhalb des Moleküls nicht mehr vorhanden ist u. dieselben daher zur Abspaltung von W. veranlafst werden. Diese Beeinflussung der Anhydridbildung steht nach Vf. in inniger Beziehung zu vielen bekannten Thatsachen. Man kennt

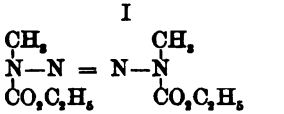
z. B. weder die Orthoameisensäure, noch die Orthokohlensäure und das gewöhnliche Kohlensäurehydrat, wohl aber die den hypothetischen Wasserstoffverbb. entsprechenden Alkyl- oder Metallverbb., was wohl nicht auf das Fehlen, resp. Vorhandensein von Platz im Molekül zurückzuführen ist. Vf. sieht in den angezogenen Erscheinungen hingegen eine weitere Stütze für die Ansicht, daſs in den Hydraten der Maleïnsäurereihe, in den Salzen u. Äthern zwei -O-X-Gruppen an demselben Kohlenstoffatom vorhanden sind. (A. **259**. 137—48. 6/9. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. A. Klobbie, *Wirkung der salpetrigen Säure auf die stickstoffhaltigen Körper.* FRANCHIMONT hat nachgewiesen (**89**. II. 569), daſs die Einführung negativer Gruppen in einen Körper denselben durch HNO_3 leichter angreifbar machte, daſs aber durch Anhäufung negativer Gruppen die Angreifbarkeit nicht erhöht wird (vgl. FRANCHIMONT u. KLOBBIE **89**. II. 360). Vf. wollte prüfen, ob ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch negative Gruppen, die die anderen Valenzen sättigen, gegen die Einw. von *salpetriger Säure* geschützt werde, und ob hier bei einer Vermehrung der Negativität der Körper wieder für HNO_2 angreifbar würde.

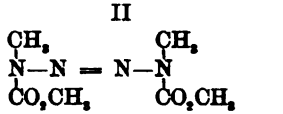
Amidoameisensäuremethyläther wird durch $NaNO_2$ und H_2SO_4 in N_2, W., CO_2 und Methylalkohol zers. Der *Methylamidoameisensäureäthyläther* geht in das *Nitrosoderivat*, $CH_3N{<}^{NO}_{CO_2C_2H_5}$, über; Fl. von D^{15}. 1,133, K_{77}. 70°. Der *Methylamidoameisensäuremethyläther* giebt ebenfalls ein *Nitrosoderivat*, $CH_3.N{<}^{NO}_{CO_2CH_3}$, ein Öl von D^{15}. 1,218. Aus *Äthylamidoameisensäuremethyläther* entsteht der Körper $C_2H_5.N{<}^{NO}_{CO_2CH_3}$, Öl von D^{15}. 1,143. *Acetylamidoameisensäuremethyläther* hat F. 93° und wird bei Behandlung mit N_2O_3 in N_2, CO_2, Essigsäure und Methylalkohol gespalten. Der *Carboxymethylamidoameisensäuremethyläther* hat F. 134° u. wird durch salpetrige Säure gar nicht angegriffen. Ebensowenig wirkt auf *Dimethylamidoameisensäureäthyläther* salpetrige Säure ein. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Methylurethan in Ggw. von Zinkchlorid wurde der *Methylacetylamidoameisensäureäthyläther*, F. — 9 bis — 8°, $K_{758/5}$. 189°, D^{15}. 1,083; die Verb. wurde durch salpetrige Säure nicht angegriffen. — Aus den Verss. erhellt der Einfluss der negativen Gruppen auf die Angreifbarkeit des mit N verbundenen H durch N_2O_3.

Durch Einw. von NH_3 auf Methylnitromethan entsteht ein saures Nitroamin $CH_3.NH.NO_2$; wird das analoge Nitrosoderivat, $CH_3.N{<}^{NO}_{CO_2C_2H_5}$, dessen Darst. oben angegeben ist, mit NH_3 u. W. behandelt, so entsteht Methylalkohol u. Methylmethan unter Entwickelung von Stickstoff; das Nitrosoamin, $CH_3.NH.NO$ hat sich also bei seiner Entstehung zers. Wird das Nitrosomethan, $CH_3.N{<}^{NO}_{CO_2C_2H_5}$, durch Zink und Essigsäure reduziert, so entsteht eine FEHLING'sche Lsg. stark reduzierende Fl., welche wahrscheinlich das nicht isolierte Hydrazin, $CH_3N{<}^{NH_2}_{CO_2C_2H_5}$, enthält. Daneben entsteht ein bei 127—128° schm. Körper, der sich auch durch Oxydation der das Hydrazin enthaltenden Fl. bildet und der Dimethyltetrazoncarbonsäureäthyläther, Formel I, ist.

I



II

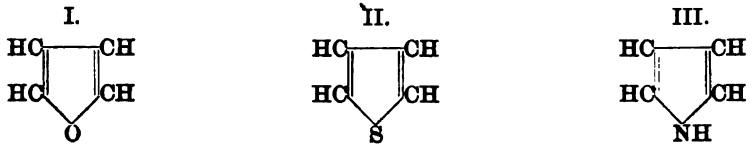


Auf analogem Wege entsteht aus dem Nitrosoderivat des Methylamidoameisensäuremethyläthers, das bei 184° schmilzt, Tetrazon, Formel II, und aus dem Körper,

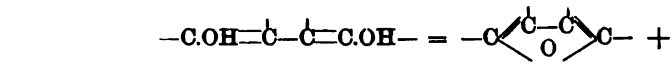
$C_3H_5N<\begin{matrix}NO\\CO_2CH_3\end{matrix}$, das Tetrazon, $\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2CH_3\end{matrix}>N-N=N-N<\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2CH_3\end{matrix}$, F. 88—89°. (RPB. **9**. 134—54. Leyden.) BODLÄNDER.

Carl Paal, *Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen aus γ-Diketonen und γ-Ketonsäuren.* Vorliegende Habilitationsschrift gliedert sich in sechs Abschnitte, von welchen die drei ersten die Einleitung u. die Darstellung der γ-Diketone, deren Carbonsäureäther u. der γ-Ketonsäuren umfassen, während die drei letzten Furfuransynthesen, Thiophensynthesen u. Pyrrolsynthesen behandeln. Es werden zunächst von den Synthesen ringförmiger Verbb. (Benzol, Naphtalin, Anthracen, Laktone, Indol, Chinolin, Pyridin, Piperidin, Aldine, Pyrimidine, Pyrazole, Chinoxaline, Chinazoline, Triazole, Tetrazone, Thiazole, Morpholine etc.) einige theoretisch wichtige hervorgehoben, worauf Vf. zur Besprechung des Furfurans I, Thiophens II und Pyrrols III übergeht:

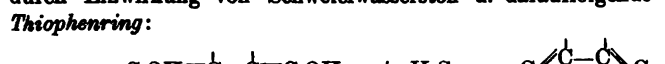
I. II. III.



Die Analogie in der Entstehungsweise des Furfurans u. Pyrrols aus Schleimsäure bestimmte A. v. BAEYER, diesen beiden Körpern obige analoge Konstitution zuzuschreiben, welche auch mit ihrem chemischen Verhalten vollständig im Einklange ist. Als die Stammsubstanz einer der Furfuran- u. Pyrrolreihe nahe verwandten Gruppe erkannte V. MEYER das von ihm im Steinkohlenteerbenzol entdeckte Thiophen, C_4H_4S u. schrieb diesem daher obige Formel zu. Alle drei Körper haben gewisse, gemeinsame Farbenrkk. (Indopheninbildung) u. Bildungsweisen. Sie liefern Tetrahydrüre und Tetrahalogenadditionsprodd. (Existenz zweier Doppelbindungen), ferner zwei isomere Monosubstitutionsprodukte (Ausnahme beim Pyrrol infolge der Substitutionsfähigkeit des Imidwasserstoffes), und ferner vier Isomere mit zwei gleichen Substituenten. Übereinstimmend ist auch die feste Bindung des Sauerstoffes, resp. des Schwefels, resp. der Imidgruppe. Für die Zusammengehörigkeit der drei Reihen brachte Vf. nun weitere Beweise, indem er eine und dieselbe Verb. mit offener Kohlenstoffkette in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolabkömmlinge überführte. Geeignet hierfür erwiesen sich vor allem die γ- oder (1,4)-Diketone R—CO—CH_2—CH_2—CO—R und deren Carbonsäureäther, R—CO—$CH(CO_2C_2H_5)$—CH_2—CO—R, welche beide die Atomgruppe —CO—$\dot{C}H$—$\dot{C}H$—CO— enthalten, die sich auch in den γ-Ketonsäuren, R—CO—$\dot{C}H$—$\dot{C}H$—CO.OH, und in der Bernsteinsäure findet. Letztere (VOLHARD u. ERDMANN, B. **18**. 454) sowohl, als auch die γ-Ketonsäuren (Vf.) gehen in der That in Verbb. mit fünfgliedrigem Ringe, besonders leicht in Thiophenverbb. über. Die Entstehung von Furfuran-, Thiophen- u. Pyrrolderivv. aus Verbb. mit der Gruppe —CO—$\dot{C}H$—$\dot{C}H$—CO— läßt sich deuten, wenn man sich diese Gruppe in der *tautomeren* Form —C.OH=$\dot{C}$—$\dot{C}$=C.OH— denkt. Durch einfache Wasserabspaltung entsteht der *Furfuranring*:



durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff u. darauffolgende Wasserabspaltung der *Thiophenring*:



durch Einwirkung von Ammoniak oder die Amingruppe enthaltenden Verbb. der *Pyrrolring*:

$$-C.OH{=}\overset{|}{C}-\overset{|}{C}{=}C.OH- + NH_2H = -C\left\langle\begin{matrix}\overset{|}{C}-\overset{|}{C}\\ NH\end{matrix}\right\rangle C + 2H_2O.$$

Aus diesen Unterss. u. aus denen anderer Forscher (L. KNORR, Furfuran- u. Pyrrolsynthesen aus Diacetbernsteinsäureäther) ergiebt sich der Satz: Die Verbb., welche die Atomgruppe $-CO.\overset{|}{C}H.\overset{|}{C}H.CO-$ enthalten, sind im Stande, unter geeigneten Versuchsbedingungen in Furfuran-, Thiophen- u. Pyrrolderivv. überzugehen. Denkt man sich aus der in der Schleimsäure enthaltenen Gruppe $(CH.OH)_4$ zwei Mol. W. ausgetreten:

$$-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH- = -C.OH{=}CH-CH{=}C.OH- + 2H_2O,$$

so gelangt man zur tautomeren Form des γ-Diketonrestes $-CO.CH_2.CH_2.CO-$, so daſs die anscheinend verschiedenen, synthetischen Methoden auf denselben Vorgang hinauslaufen. In Übereinstimmung hiermit gelang es Vf. u. J. TAFEL, Thiophen auch aus Schleimsäure durch Einw. eines Schwefelwasserstoff entwickelnden Körpers u. Abspaltung von CO_2 zu gewinnen. Thiophen entsteht auch aus Erythrit, in welchem dieselbe Atomgruppe $(CH.OH)_4$ wie in der Schleimsäure vorhanden ist. —

Die Carbonsäureäther der γ-Diketone entstehen durch Einw. halogensubstituierter Ketone auf Natracetessigäther u. Natriumbenzoylessigäther nach der Gleichung:

$$R.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + R.CO.CH_2\,hal = Na\,hal + R.CO.\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{C}H.CH_2.CO.R$$

($R = CH_3$ oder C_6H_5; hal = Cl, Br, J.) Die Carbonsäureäther gehen durch Verseifung u. Kohlensäureabspaltung in γ-Diketone über:

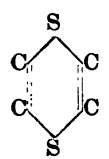
$$R.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH_2.CO.R + KOH + H_2O =$$
$$R.CO.CH_2.CH_2.CO.R + C_2H_5OH + KHCO_3.$$

Dargestellte Verbb. 1. *Acetonylaceton*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (K. 187—188°, wasserhelle Fl., mischbar in allen Verhältnissen mit W., A., Ä., unl. in konz. Kalilauge), erhalten aus Acetonylacetessigäther (WELTNER, B. **17**. 66) durch Erhitzen mit schwach angesäuertem W. unter Druck, ferner aus Pyrotritarsäure durch Erhitzen mit W. — Derivv. a. *Dioxim*, $C_6H_{12}N_2O_2$ (F. 134—135°, weiſse, atlasglzd. Blätter aus h. Bzl., ll. in h. W., A., Ä.; b. *Bisphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_4$ (F. 120°, weiſse Blätter aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl.), mittels Phenylhydrazin. 2. *Phenacylaceton (Acetophenonaceton)*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (gelbl. Öl, zers. sich unter Wasserabspaltung bei der Dest. unter vermindertem Druck, wl. in W., ll. in A., Ä. etc.), erhalten aus *Phenacylacetessigsäure*, $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5$ (F. 130—140°, weiſs, zers. beim Erwärmen), durch Erhitzen mit absol. A. Phenacylaceton addiert nicht Blausäure, verhält sich manchen Reagenzien gegenüber wie ein Ketonalkohol, resp. wie ungesättigtes Glykol u. gehört daher scheinbar zu den tautomeren Verbb.; es liefert auch nur ein Monoxim u. ein Monohydrazon. Derivate desselben: a. *Oxim*, $C_{11}H_{13}NO_2$ (F. 122—123°, weiſse Nadeln aus verd. A.), mittels Hydroxylamin; b. *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}N_2O$ (F. 105° unscharf, Blätter aus h. Bzl. mit PAe. versetzt, fast unl. in PAe., unbeständig), mittels Phenylhydrazin; c. *Dehydrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}N_2$ (F. 154 bis 155°, gelbe Blättchen aus sd. A. oder Bzl.), erhalten mittels überschüssigen Phenylhydrazins: $C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2H_2O$; d. *Dehydrophenacylaceton* (syn. Dehydroacetophenonaceton), $C_{11}H_{10}O$ (F. 82—83°, Blätter beim Erstarren, Nadeln aus CS_2 u. verd. A.), erhalten als Nebenprod. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Phenacylaceton. Das *Oxim*, $C_{11}H_{11}NO$ (F. 127°), krystallisiert in weiſsen Nadeln. e. *Phenylacetylenacetessigsäure*, $C_6H_5.C{\equiv}C.CH(CO_2H).CO.CH_3$ (F. 113°, weiſse Prismen, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., wl. in CS_2 u. PAe.), erhalten durch Behandeln des Phenacyl-

acetessigäthers, $C_{14}H_{16}O_4$ (aus Phenacylbromid, $C_6H_5.CO.CH_2Br$ u. Natracetessigäther) mit alkoh. Kali. Diese Ketonsäure liefert u. a. gut krystallisierende Alkalisalze, giebt mit Hydroxylamin die *Oximidohydroxamsäure*, $C_6H_5.C{\equiv}C.CH[C(NOH)(OH)].C(NOH).CH_3$ (F. 172° unter Gasentw., weiſse Blätter, wl. in W., ll. in Ä., A., Bzl.), mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{16}N_2O_2$ (F. 110°, gelbliche Nädelchen, ll. in Ä. etc.). 3. *Diphenacyl*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ (F. 144—145°, weiſse Nadeln aus A. oder Bzl.-Lsg.), erhalten durch Verseifung des *Phenacylbenzoylessigäthers*, $C_6H_5.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5$ (F. 55—58°, groſse Krystalle aus Ä. oder Bzl.-Lsg.), mit wss. Alkali. Diphenacyl ist identisch mit Dibenzoyläthan (**87.** 755; **88.** 179), liefert ein *Dihydrazon*, $C_{28}H_{26}N_4$ (F. gegen 180°, weiſse Nadeln aus A.), ein *Dioxim*, $C_{18}H_{16}N_2O_2$ (F. 203—204°, weiſse Nadeln aus verd. A.). Beim Erhitzen des Phenacylbenzoylessigäthers mit alkoh. Kali entsteht *Phenylacetylenbenzoylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).C{\equiv}C.C_6H_5$ (K. 270—280°, F. 135°, seideglänzende, gelbe Nadeln aus A., Ä., Blättchen aus Bzl.). (Fortsetzung folgt.) (Habilitationsschrift. Erlangen.) WACHTER.

Carlo Umberto Zanetti, *Synthese des c-Äthylpyrrols*. Vf. hat früher (**89.** II. 319) gezeigt, daſs bei Einw. von Jodäthyl auf die K-Verb. des Pyrrols sich auſser dem n-Äthylpyrrol noch andere Prodd. bilden, unter welchen das c-Äthylpyrrol das gröſste Interesse hat. Ebendaselbst hat Vf. eine genaue Beschreibung der Verbb. gegeben, welche man durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das c-Äthylpyrrol gewinnt. Die Unters. dieser Acetylderivate, die namentlich den Zweck hatte, die Identität des fraglichen Äthylpyrrols mit dem Äthylpyrrol von DENNSTEDT und ZIMMERMANN (B. **19.** 2189) festzustellen, wurde nun fortgesetzt mit der Absicht, das Acetylderivat in das Cinnamylderivat umzuwandeln, welches sich durch seine physikalischen Eigenschaften besser zu einem vergleichenden Studium eignet. Durch die Einw. des Essigsäureanhydrids auf c-Äthylpyrrol erhält man hauptsächlich zwei Produkte, welche zwischen 200 und 240°, bez. zwischen 245—255° sd. (vgl. **89.** II. 319). Die letztere Fraktion wurde mit Benzaldehyd und wss. Kali erwärmt u. gab eine beim Erkalten erstarrende Ölschicht, die, durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt, bei 150° schm. Die Analyse stimmte mit der Formel $NH(C_2H_5)C_4H_2.CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$ überein. Die Eigenschaften dieser Verb. sind die des Cinnamylderivats des c-Äthylpyrrols von DENNSTEDT u. ZIMMERMANN, durch Einw. von Paraldehyd auf Pyrrol bei Ggw. von Zinkchlorid erhalten, und die Identität dieses c-Äthylpyrrols mit dem des Vf. scheint daher erwiesen. Die Unterschiede, welche sich in dem F. u. K. der Acetylderivate beider c-Äthylpyrrole finden, beruhen auf Verunreinigungen, von welchen sich das Präparat des Vf.'s durch fraktionierte Dest. nicht befreien lieſs. (RAL. **6.** 206—8. Bologna. Univ.-Lab.) SACHSSE.

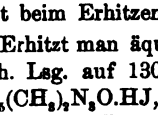
Louis E. Levi, *Biophen*. Sowie Thiophen durch Einw. von Phosphortrisulfid auf Bernsteinsäure entsteht, muſs sich aus Thiodiglykolsäure, $HO_2C.CH_2.S.CH_2.COOH$, und Phosphortrisulfid ein *Biophen* genannter Körper der nebenstehenden Formel bilden, welcher also als Bzl. aufgefaſst werden kann, in dem zwei CH-Gruppen durch S ersetzt sind. Die Darst. dieses Körpers gelang durch zweistündiges Erhitzen von 5 g Thiodiglykolsäure mit 10 g Phosphortrisulfid und 15—20 ccm Ä. im geschlossenen Rohr auf 170°. Das Reaktionsprod. wurde im Scheidetrichter mit Alkali gewaschen u. die äther. Lsg. wurde über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verjagung des Ä. bleibt ein Öl zurück, das K. 165—170° u. die Zus. des Biophens besitzt. Es giebt mit H_2SO_4 u. Isatin die Indopheninreaktion. In Ggw. von $AlCl_3$ reagiert das Biophen mit Acetylchlorid unter Bildung des *Acetobienons*, eines bei 300° unter Zersetzung siedenden Öls. Dessen Phenylhydrazid $C_4H_3S_2C\langle{}^{CH_3}_{N_2HC_6H_5}$, hat F. 125°. Bei Oxydation von Acetobienon mit Permanganat



entsteht eine noch nicht näher untersuchte Säure. Ebenso wie Acetylchlorid reagiert Benzoylchlorid unter Bildung von *Phenylbienylketon*, $\frac{C_6H_5}{C_4H_3S_2}>CO$, einem dunkelbraunen in, A. u. Ä. l. Öl vom K. 241°. Bei Einw. von HNO_3, D. 1,62, unter starker Abkühlung entsteht aus demselben *Nitrophenylbienylketon*, $C_{11}H_7S_2O_3N$, ein bei 112° schm. Körper. (Technol. Quarterly **3**. Nr. 2; ChN. **62**. 216—17.) BODLÄNDER.

Tommaso Curatolo, *Methylguanicil und Trimethylguanicil*. Vf. hat auf Guanidincarbonat Acetessigäther einwirken lassen, worüber schon eine vor wenigen Jahren (B. **19**. 220) gemachte kurze Mitteilung von BEHREND vorliegt. Erhitzt man Guanidincarbonat mit einem kleinen Überschusse von Acetessigäther auf 130—150°, so entsteht unter Entw. von CO_2 eine feste, weifse M. Die Rk. verläuft ebenso, wenn man den Acetessigäther mit A. vermischt u. mit feingepulvertem Guanidincarbonat im Wasserbade erwärmt. Das feste Reaktionsprod. wird mit A. gewaschen u. dann in sd. W. gelöst, woraus es beim Erkalten krystallisiert. Die empirische Formel ist $C_5H_7N_3O$ u. die Bildungsgleichung: $CN_3H_5 + C_6H_{10}O_3 = C_2H_6O + C_5H_7N_3O$. Beide Formeln sind schon von BEHREND gegeben, auch die Strukturformel ist die bereits von demselben Autor aufgestellte. Vf. nennt die Verb. *Methylguanicil*. Dasselbe ist in sd. A. wl., ebenso auch in Ä., Bzl. u. Chlf., wl. in sd. W., die Lsg. hat schwach alkal. Rk. Mäfsig erhitzt, sublimiert die Verb., ohne zu schm., bei höherer Temp. fängt sie zu schmelzen an, wobei Zers. eintritt. Das Methylguanicil l. sich in der Wärme in Ammoniak und krystallisiert beim Erkalten in schöneren Krystallen als aus wss. Lsg. Ein Ammoniaksalz besteht nicht, dagegen kann man aus der Lsg. des Methylguanicils in alkoh. Lösung von Kali oder Natron Verbb. erhalten, von welchen die Na-Verb. $C_5H_6NaN_3O$ entspricht. Mit Säuren entstehen Salze. Das Chlorhydrat, $C_5H_7N_3O.HCl$, krystallisiert in salmiakähnlichen Formen. Setzt man zu einer wss. Lsg. dieses Salzes (in A. ist dasselbe unl.) eine alkoh. Lsg. von Platinchlorid, so bleibt die Fl. klar, beim Eindampfen bis zu einer gewissen Konz. bilden sich blafsrötliche, ziemlich grofse Krystalle eines Chloroplatinats, $PtCl_4.2(C_5H_7N_3O.HCl)$, welche indes bei weiterem Eindampfen eine Reduktion erleiden. Das Methylguanicilformiat, $C_5H_7N_3O.CH_2O_2$, erhält man durch Konzentrieren der Lsg. der Base in der verd. Säure auf dem Wasserbade. Weifse Nadeln, in w. W. ll., in w. A. etwas l. Beim Erhitzen auf 125° tritt Dissociation in Base u. Säure ein. Das Methylguanicilacetat, $C_5H_7N_3O.C_2H_4O_2$, wird in ähnlicher Weise wie das Formiat erhalten und erleidet beim Erhitzen vollständige Zers.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Methylguanicil u. Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. auf 130—140°, so erhält man das Jodhydrat des *Trimethylguanicils*, $C_5H_5(CH_3)_2N_3O.HJ$, in seidenglänzenden, bei 219—220° schm. Nadeln. Bei Behandlung der wss. Lsg. dieses Salzes mit Kali krystallisiert das Trimethylguanicil aus, welches bei 320° unter schwacher Zers. schm. Die Konstitutionsformel des Trimethylguanicils ist die nebenstehende. Die Molekulargewichtsbestimmungen, welche Vf. mit dem Methyl- und Trimethylguanicil nach der Methode RAOULT ausführte, ergaben sehr nahe die nach der Theorie erwarteten Zahlen. (Gz. **20**. 585 bis 593. 1/10. Catania. Techn. Inst.) SACHSSE.



E. Uhlhorn, *Über Diisopropylbenzole*. Bei Darst. von Isopropylbenzol aus Bzl. etc. mit $AlCl_3$ wurde auch ein bei 200—210° sd. Kohlenwasserstoff gewonnen. Derselbe wurde sulfuriert u. lieferte zwei Bariumsalze von Sulfonsäuren, aus welchen nach Abspaltung der Sulfogruppe u. Oxydation m-, resp. o-Phtalsäure entstand.

m-Diisopropylbenzolsulfos. Ba. $Ba(C_6H_3[C_3H_7]_2SO_3)_2 + 2H_2O$, schwer l. Nadeln; $Cu(C_6H_3[C_3H_7]_2SO_3)_2 + 4^1/_2H_2O$, blafsblaue Nadeln; $Mg(C_6H_3[C_3H_7]_2SO_3)_2 + 4H_2O$, wl. prismatische Tafeln; *m-Diisopropylsulfamid*, Blättchen, F. 145°; *Trinitro-m-di-*

isopropylbenzol, gelbliche Nadeln, F. 110—111°; *o-diisopropylbenzolsulfos. Kupfer*, $Cu(SO_3C_6H_3[C_3H_7])_2 + 6^1/_2\,H_2O$, Blätter, Ca, Mg u. Na-Salz sll., Sulfamid, F. 102°. (B. **23**. 3142—44. 10/11. [27/10.].) WAGNER.

Paul Remse, *Über Kondensationsprodukte des p-Nitrobenzylcyanids.* Analog den Versuchen FROST's (**89**. I. 380) mit Benzylcyanid hat Verf. *p-Nitrobenzylaldehyd* nach:

$$C_6H_4(NO_2)CH_2CN + XCHO = C_6H_4(NO_2)C(CN):CH.X + H_2O$$

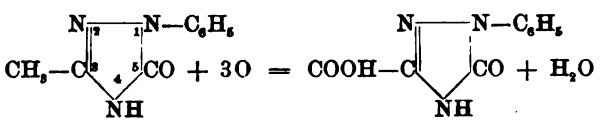
mit aromatischen Aldehyden kondensiert:

Prod. mit	Formel	Krystallform	F.	Löslichkeit
Benzaldehyd	$C_{15}H_{10}N_2O_2$	gelbe Nadeln aus A.	175—176°	l. in Eg., Bzl., Chlf., wl. in A. u. Ä., unl. in W.
o-Nitrobenzaldehyd	$C_{15}H_9N_3O_4$	gelbe Nadeln a. Eg.	184—185°	wie vor.
m-Nitrobenzaldehyd	$C_{15}H_9N_3O_4$	gelbe Nädelch. a. A.	195°	wie vor.
Anisaldehyd	$C_{18}H_{17}N_2O_3$	gelbe Nadeln aus A.	165—166°	l. in Eg., Bzl., wl. in A.
Zimmtaldehyd	$C_{17}H_{12}N_2O_2$	gelbe Nadeln a. Eg.	205—206°	l. in Bzl., Chlf., wl. in A., Ä., unl. in W.

(B. **23**. 3133—36. 10/11. [27/10.] Grünau, Fabr. v. LANDSHOFF u. MEYER.) WAGNER.

Gaetano Minunni u. **Luigi Caberti**, *Neue Darstellung des Benzoësäureanhydrids.* Mischt man Kalium- oder Natriumnitrit mit Benzoylchlorid, so entsteht sofort lebhafte Rk. unter Entwickelung von N_2O_3, u. es bildet sich Benzoësäureanhydrid. Die besten Resultate werden erhalten, wenn man auf dem Wasserbade ungefähr 12 Stdn. lang ein Gemenge von 50 g Benzoylchlorid mit 150 g geschmolzenem u. gepulvertem Na-Nitrit erwärmt. Nach Vollendung der Rk. zieht man das Anhydrid mit absolutem Ä. aus und wäscht es zur Entfernung von Spuren von Benzoësäure rasch mit sehr verd. Na-Carbonatlsg. u. dann mit W. Aus 50 g Benzoylchlorid wurden 30 g Anhydrid (74 %) erhalten. Die Bildungsgleichung ist $2\,C_6H_5COCl + 2\,NaNO_2 = (C_6H_5CO)_2O + 2\,NaCl + N_2O_3$. Durch Einw. von Acetylchlorid auf Na-Nitrit erhält man Essigsäureanhydrid, aber nur in Spuren. Das Gemisch beider Substanzen verharzt und nimmt eine braune Farbe an. (Gz. **20**. 655—56. 1/10. Palermo. Chem. Inst.) SACHSSE.

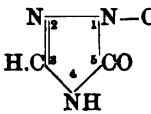
Americo Andreocci, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylurethan.* Als Produkt der Kondensation beider Substanzen hat Vf. das (1)Phenyl-(3)methyl-(5)-pyrrodiazolon beschrieben (**89**. II. 588). Diese Substanz nähert sich einerseits dem Pyrrol, andererseits dem (1)Phenyl-(3)methyl-(5)pyrroazolon von KNORR (**88**. 738), indem sie wie ersteres eine Na-Verb. giebt, sich in Lgg. alkal. Hydrate l. u. aus diesen Lgg. durch CO_2 wieder gefällt wird, oder indem sie, wie das zweite, eine sehr schwache Base ist, deren Salze u. deren Chloroplatinat durch W. in der Kälte dissociiert werden, indem sie ferner zwei Silbersalze, ein saures u. ein neutrales giebt, u. indem endlich das darin enthaltene Sauerstoffatom indifferent, d. h. unfähig ist, Rk. mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. Phosphorpentachlorid zu geben, u. durch energische Reduktionsmittel nicht entfernt werden kann. Oxydiert man das Phenylmethylpyrrodiazolon mit Permanganat, so entsteht die *(1)Phenyl-(5)pyrrodiazolon-(3)carbonsäure*, $C_9H_6ON_2.COOH$:



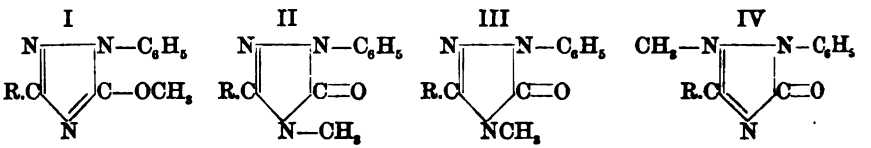
Die Säure krystallisiert in kleinen Prismen u. verliert beim Erwärmen auf ihren F. (174—180°) ihr Carboxyl in Form von CO_2. Durch die Carboxyl- u. Imidgruppe ist sie zweibasisch. Das Salz $C_8H_6ON_2.CO_2Na$ ist in W. wl., während das zweibasische Salz $C_8H_5NaON_2.CO_2Na$ sll. ist. Silbernitrat fällt aus dem Mononatriumsalz das neutrale Silbersalz, $C_8H_5AgON_2.CO_2Ag$, nach der Gleichung:

$$C_8H_6ON_2.CO_2Na + 2AgNO_3 = C_8H_5AgON_2.CO_2Ag + NaNO_3 + HNO_3.$$

Beim Erwärmen der Phenylpyrrodiazonloncarbonsäure bildet sich, wie erwähnt, unter Verlust von CO_2 das (1)Phenyl-(5)pyrrodiazolon, $C_9H_7ON_2$ (s. beistehende Formel). Dasselbe krystallisiert in bei 182—183° schm. Nadeln. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sind denen des (1)Phenyl-(3)methyl-(5)pyrrodiazolons sehr ähnlich. Sehr schwache Base, die nur ein neutrales Silbersalz giebt.



Läßt man auf Phenylpyrrodiazolon u. auf Phenylmethylpyrrodiazolon bei gewöhnlicher Temperatur Jodmethyl einwirken, so erhält man ein mono-, resp. ein dimethyliertes Prod. Beide Prodd. sind ölförmig, mit den Eigenschaften von Äthern, u. lassen sich leicht verseifen. Läßt man aber das Jodmethyl in Ggw. von Methylalkohol zwischen 140—170° einwirken, so erhält man ein festes Mono- und Dimethylderivat, mit allen charakteristischen Merkmalen der Muttersubstanz; beide lassen sich nicht mehr verseifen. Bei einer Temperatur von 200° lassen sich die oben erwähnten ölförmigen Derivate in die festen umwandeln. Zur Erklärung der vorliegenden Isomerie lassen sich die folgenden Formeln I (ölförmiges Derivat), II (festes) oder, wenn man eine analoge Struktur wie die, welche KNORR für das Antipyrin angenommen hat, annehmen will, die Formeln III (ölförmig) u. IV (fest) aufstellen. In demselben bedeutet R entweder H oder CH_3:



Das feste (1)Phenyl-isomethyl-(5)pyrrodiazolon, $C_9H_9ON_2$ (II worin R = H) ist außer mit der ölförmigen Verbindung (I) auch isomer mit dem (1)Phenyl-(3)methyl-(5)pyrrodiazolon. Aus W. umkrystallisiert, erhält man es in bei 94—95° schm. Nadeln, welche dem letzteren Isomeren sowohl in Bezug auf das saure Silbersalz, $C_9H_8AgON_2 + C_9H_9ON_2$ als auch in Bezug auf die leichte Zersetzbarkeit des Chlorhydrats und Chloroplatinats gleichen. Das feste (1)Phenyldimethyl-(5)pyrrodiazolon krystallisiert in Prismen, welche bei 83° schm. Das Chlorhydrat u. Chloroplatinat zers. sich durch W.

Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Phenylmethylpyrrodiazolon erhält man ein Prod. $C_9H_8ClON_2$, welches in Nadeln krystallisiert, die bei 246,5—247,5° schm. Wirkt das Pentachlorid gleichzeitig mit dem Trichlorid, welches als Lösungsmittel dient, so erhält man eine Substanz, welche sich aus zwei Molekülen der Pyrrodiazolonverb. weniger ein Molekül H_2O ableitet:

$$2(C_9H_9ON_2) - H_2O = C_9H_8N_2.O.C_9H_9N_2.$$

Dieselbe Verb. läßt sich auch mit P_2O_5-anhydrid darstellen. Aus Essigäther umkrystallisiert, bildet dieselbe hexagonale Tafeln, welche bei 140—141° schm.

Die Einw. von Phosphorpentasulfid auf Phenylmethylpyrrodiazolon ist insofern bemerkenswert, weil sich dabei eine Verb. $C_9H_8N_2$ bildet, die nur durch ein Atom O von dem Pyrrodiazolon sich unterscheidet. Der Mechanismus dieser Rk. ist noch nicht aufgeklärt, eine H_2S-Entwickelung ist dabei vorhanden. Wendet man statt des

Phenylmethylpyrrodiazolons das Phenyldimethylpyrrodiazolon (F. 83°) an, so erhält man dieselbe Base, $C_9H_9N_3$, unter Entwickelung von H_2S oder von Methylsulfid. Das Phenylpyrrodiazolon verhält sich gegen Phosphorpentasulfid in ähnlicher Weise u. giebt die homologe Base $C_8H_7N_3$, u. dieselbe erhält man auch durch Einw. des Pentasulfids auf Phenylisomethylpyrrodiazolon (F. 95°), wobei sich in diesem Falle Methyl als Sulfid oder Sulfhydrat entwickelt.

Die Base $C_9H_9N_3$ krystallisiert aus W. in sehr langen Nadeln oder dicken Prismen, F. 86—87°, flüchtig mit Wasserdämpfen, unter 100° sublimierbar. Das Chlorhydrat u. Chloroplatinat sind nur durch längeres Kochen mit W. veränderlich. Die Verb. ist eine tertiäre Base, da sie Jodmethyl zu $C_9H_9N_3.CH_3J$ addiert, F. 185—186°. Von den Salzen dieser methylierten Base ist das Chloroplatinat, $(C_9H_9N_3CH_3)_2PtCl_6$ charakteristisch, dasselbe ist in k. W. unl. u. krystallisiert aus h. W. in regulären Oktaedern wie Chlorplatinammonium. Das Hydrat, $C_9H_9N_3CH_3.OH$, erhält man aus dem Sulfat durch Zers. mit der berechneten Menge Baryt. Dasselbe ist alkalisch wie Kalihydrat u. fällt u. l. Thonerde. Die Base $C_8H_7N_3$ krystallisiert in Prismen, F. 42°. Dieselbe hat der Verb. $C_9H_9N_3$ ganz ähnliche Eigenschaften. Weitere Mitteilungen über diese Basen sollen erfolgen. (RAL. **6**. 209—13. Rom. Univ.-Labor.) SACHSSE.

Attilio Purgotti, *Nitro- u. Amidoderivate des α-Toluylamids.* In einer früheren Arbeit (**90**. II. 56) hat Vf. gezeigt, daſs durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzylcyanid α-Toluylamid mit beinahe theoretischer Ausbeute erhalten wird. Die Rk. hat ein gewisses Interesse, wenn man berücksichtigt, daſs durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzonitril PINNER u. KLEIN zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt sind u. einen polymerisierten Körper erhalten haben. In der vorliegenden Arbeit beschreibt Vf. folgende Derivate: *p-Nitro-α-toluylamid*, $C_6H_4.NO_2.CH_2CONH_2$, entsteht durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf das α-Toluylamid. Die Verb. bildet farblose Nadeln, welche zwischen 197—198° schm. Durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure wird das Nitroamid in die bei 150—151° schm. p-Nitro-α-toluylsäure übergeführt. Das Nitroamid ist in k. A. wl., ll. in sd. A., wl. in k. W., l. in w. W. *m-Nitro-α-toluylamid* entsteht neben dem vorigen in kleinen, hexagonalen Prismen, welche bei 109—110° schm., leichter in k. W. l. als die p-Verb., ll. in h. W., sll. in A. u. Bzl. Die Verb. wird durch Kochen mit Natronlsg. in Ammoniak u. m-Nitro-α-toluylsäure, F. 117°, übergeführt. *p-Amido-α-toluylamid*, $C_6H_4.NH_2.CH_2CONH_2$, entsteht durch Reduktion der p-Nitroverb. durch Schwefelammonium, glänzende Krystallblättchen, welche bei 153—154° schm., l. in k. A. u. in h. W., wl. in Bzl. *p-Acetylamido-α-toluylamid*, $C_6H_4.NHCOCH_3.CH_2CONH_2$, wurde durch Einw. von Acetamid auf das p-Amido-α-toluylamid erhalten nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2.CONH_2} + H_2N.CO.CH_3 = C_6H_4{<}^{NH.CO.CH_3}_{CH_2.CONH_2} + NH_3.$$

(Gz. **20**. 593—600. 1/10. Pavia. Chem. Inst.) SACHSSE.

G. Oddo, *Diazoverbindungen der aromatischen Reihe.* 1. *Umwandlung des Diazobenzolchlorides in Anilin.* Man läſst das Chlorid auf Natriumalkoholat einwirken, wobei unter starker Erwärmung, die man durch Eintauchen in W. mäſsigt, starker Aldehydgeruch auftritt. Als weitere Prodd. der Rk. erhält man Anilin, Diphenyl u. Ammoniak. Die Zers. verläuft nach der Gleichung:

$$5C_6H_5.N:N.Cl + 5NaOC_2H_5 = C_6H_5.NH_2 + NH_3 + 2C_6H_5.C_6H_5 + 5NaCl + 5C_2H_4O + 4N_2.$$

2. *Einfluſs des Gladstone-Tribe'schen Kupferzinkpaares auf die Reaktion der Diazoverbindungen.* Die Leichtigkeit, mit welcher die Gruppe N═N aus den Diazoverbb. eliminiert wird, brachte Vf. auf die Idee einer neuen Methode der Synthese

aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Einw. von Jodalkylen auf Diazochloride in Ggw. des Kupferzinkpaares. Zu einer klaren Lsg. des Diazobenzolchlorides wurde Kupferzink hinzugesetzt, ohne daſs Einw. eintrat, sobald aber etwas Jodmethyl hinzukam, begann eine energische Gasentwickelung, und es schied sich ein Öl ab, welches *Jodbenzol*, C_6H_5J, war. Da nach KEKULÉ (Lehrbuch II. 719) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diazobenzolsulfat Jodbenzol entsteht, so wiederholte Vf. diesen Vers., erhielt aber nur eine sehr kleine Menge Jodbenzol neben viel Phenol u. einem Harze. Das Kupferzinkpaar hat also sicherlich einen besonderen Einfluſs bei dieser Rk. Auch auf Bromverbb. wirkt das Kupferzinkpaar ein. Bromoform giebt mit Diazobenzolchlorid unter dem Einflusse desselben *Brombenzol*. Beide Körper lassen sich ohne Einw. mischen, bringt man aber das Kupferzinkpaar hinzu, so beginnt alsbald eine lebhafte Rk. mit Gasentwickelung. Ersetzt man bei dem vorigen Vers. das Bromoform durch Chloroform, so erhält man Chlorbenzol neben anderen Prodd., worunter Diphenyl. Die Rk. ist also hier verwickelter u. soll mit gröſseren Substanzmengen näher untersucht werden.

Da zu anderen Arbeiten eine gewisse Menge von β-Bromnaphtalin gebraucht wurde, so benutzte Vf. die Gelegenheit, um zu untersuchen, ob mit Anwendung von Kupferoxydulsalzen (SANDMEYER) oder von Kupferpulver (GATTERMANN) oder mit dem Kupferzinkpaare die besten Ausbeuten erhalten wurden. Alle anderen Methoden geben mit Ausnahme der von LELLMANN u. REMY nur spärliche Mengen. Bei Einwirkung von Kupferbromür auf β-Diazonaphtalinchlorid wurden 10% der theoretischen Ausbeute erhalten, mit Anwendung von β-Diazonaphtalinbromid, Bromkalium u. Kupferpulver dagegen 46—48%, dagegen mit demselben Diazosalze, Bromkalium u. dem Kupferzinkpaare nur wenig, weil die gröſste Menge des β-Diazonaphtalins sich zu β-Naphtylamin reduziert. Die beste Ausbeute wird also mit dem Kupferpulver erhalten.

Die Wirkung der Kupferoxydulsalze wurde von SANDMEYER, sowie von LELLMANN u. REMY durch Bildung einer intermediären Verb. erklärt (B. **19**. 810). Vf. weist dagegen darauf hin, daſs die Entstehung von Jodbenzol aus Diazobenzolchlorid u. Jodmethyl, sowie von Brombenzol aus demselben u. Bromoform einen doppelten Austausch während der Rk. notwendig mache. Zur Unters. über den Verlauf dieses doppelten Austausches wurden folgende Versuche gemacht. Durch Einw. von Bromkalium auf Diazobenzolchlorid entsteht Brombenzol, durch Einw. von Cyankalium auf dasselbe bildet sich Benzonitril u. durch Einw. von Kaliumnitrit auf dasselbe entsteht Nitrobenzol:

$$C_6H_5—N{=}N.Cl + KBr = C_6H_5.Br + KCl + N_2$$
$$C_6H_5—N{=}N.Cl + KCN = C_6H_5.CN + KCl + N_2$$
$$C_6H_5—N{=}N.Cl + KNO_2 = C_6H_5.NO_2 + KCl + N_2.$$

Aber durch umgekehrte Einw. von Chlorkalium auf Diazobenzolbromid bildet sich kein Chlorbenzol. Diese Thatsache zeigt, daſs bei der Darst. der Substitutionsprodd. der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Diazoverbb. die letzteren mit einem negativeren Radikal verbunden sein müssen als die anorganischen Salze, durch die man den doppelten Austausch unter N-Entwickelung bewirken will. Dieses Verhalten legte den Gedanken nahe, durch Einw. von Fluorverbb. auf die Diazoverbb. Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe darzustellen, der inzwischen bereits bezüglich der Fluornaphtaline von EKBOM u. MAUZELIUS ausgeführt wurde (**89**. II. 443). Dennoch versuchte Vf., das p- u. m-Fluornitrobenzol darzustellen u. veröffentlicht, um sich das Recht der Fortsetzung zu wahren, seine bisherigen Resultate.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Nitranilin in Flufssäurelösung. Das Nitroanilin wurde in HF aufgelöst u. hierzu eine Lsg. von Kaliumnitrit gesetzt. Das Prod. wurde aus A. umkrystallisiert. Es schm. unter Zers. bei 210—215° u. bestand

aus einem Dinitro-p-amidoazobenzol, $NO_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.NO_2.NH_2$. Ebenso wurde unter denselben Umständen, aber mit Anwendung vom m-Nitroanilin, ein Dinitro-m-amidoazobenzol erhalten, dessen genauere Unters. fortgesetzt werden wird. (Gz. **20**. 631—54. 1/10. Palermo. Chem. Inst.) SACHSSE.

E. Erlenmeyer, *Überführung der Zimmtsäure in Isozimmtsäure.* Da α- und β-Bromzimmtsäure leicht ineinander übergehen, beide bei der Oxydation Benzaldehyd geben, also beide das Br in α-Stelle enthalten, nahm Vf. an, sie entsprächen je einer der beiden Zimmtsäuren u. würden durch Reduktion in diese übergehen. Thatsächlich liefert hierbei β-Bromzimmtsäure neben gewöhnlicher Zimmtsäure wechselnde Mengen von Isozimmtsäure. Ausführliche Mitteil. folgt. (B. **23**. 3130—31. 10/11. [21/10.] Frankf. a/M.) WAGNER.

D. Bizzarri, *Verhalten des Cumarons.* Das Cumaron wurde nach der Vorschrift von FITTIG u. EBERT (**83**. 403) durch Dest. von Cumarilsäure mit Kalk erhalten. Dasselbe verhält sich nicht allein gegen wss. Ammoniak (KRÄMER u. SPILKER **90**. I. 392), sondern auch gegen alkoh. Ammoniak vollständig indifferent. Eine innige Mischung von Cumarilsäure, Salmiak u. Kalk giebt beim Erhitzen Cumaron, Ammoniak u. Salmiakdämpfe, ohne dafs diese Prodd. aufeinander reagierten. Dieselbe Widerstandsfähigkeit wie gegen Ammoniak besitzt das Cumaron auch gegen Anilin. Erhitzt man Cumaron mit frisch geschmolzenem Chlorzink u. mit Anilin, so erhält man neben anderen harzartigen Prodd. auch ein Amidophenanthren:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}{>}CH + C_6H_5.NH_2 = H_2O + \begin{matrix}C_6H_4{-}CH\\|\quad\quad\|\\NH_2{-}C_6H_3{-}CH\end{matrix}.$$

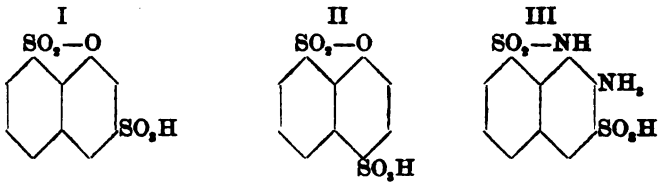
Doch liefs sich nicht entscheiden, mit welchem der drei Amidophenanthrene das Prod. identisch war. (Gaz. **20**. 607—11. 1/10. Turin. Techn. Inst.) SACHSSE.

Karl Heumann, *Neue Synthesen des Indigos und verwandter Farbstoffe. 2. Überführung des Phenylglykokolls in Indigblau.* (B. **23**. 3043—45. 27/10. [13/10.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polyt. — C. **90**. II. 787.) WAGNER.

August Bernthsen, *Zur Kenntnis der Naphtosultonsulfosäuren und α-Naphtolsulfamidsulfosäuren.* Ebenso wie die α-Naphtoldisulfosäure ε ein isomeres Anhydrid der Perireihe, die *Naphtolsultonsulfosäure* ε, Formel I giebt (**90**. I. 272), entsteht ein solches, die *Naphtolsultonsulfosäure* δ, Formel II, auch aus α-Naphtoldisulfosäure δ. Die Naphtolsultonsulfosäure unterscheidet sich in ihrer Zus., ihren Eigenschaften und denen ihrer Salze wesentlich von der Disulfosäure, aus der sie bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln entsteht und in die sie beim Kochen mit verd. H_2SO_4 oder Kalilauge leicht verwandelt wird. Das Natronsalz hat die Formel $C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}O\\SO_2\end{matrix}\right\}(SO_3Na) + 3H_2O$. Beim Eintragen desselben in konz. HN_3 entsteht ein Natriumammoniumsalz und auf Zusatz von HCl zu dessen konz. Lsg. *Naphtolsulfamidsulfosäure* δ, $C_{10}H_5(OH){<}\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_3H\end{matrix}$. Durch Einw. von Diazoverbb. auf diese Säure entstehen Farbstoffe, die den aus der isomeren ε-Säure erhaltenen völlig entsprechen. Dieselben haben die allgemeine Formel:

$$R.N:NC_{10}H_4(OH){<}\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_3H\end{matrix}.$$

Die Kombination mit Anilin ist ein „blaues" Orange, die mit Xylidin ein sehr blaues Ponceau. Bei Reduktion des Anilinfarbstoffes mit Zinnchlorür und HCl entsteht *Amidonaphtoldisulfosäure*, $H_2N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$.



Sowohl die Azofarbstoffe der δ- als der ε-Reihe werden durch Behandlung einerseits mit Alkalien, andererseits mit konz. H_2SO_4 in zwei andere Klassen von Azofarbstoffen übergeführt. Wird die bläulich rote Lsg. des Farbstoffes aus m-Xylidin und Naphtolsulfamidsulfosäure ε mit Alkalien gekocht, so verändert sich die Farbe nach hellrotgelb und auf Säurezusatz nach violett. Durch Reduktion entsteht eine Verbindung $C_{10}H_8N_2S_2O_5 + 2H_2O$, die wahrscheinlich die Konstitution III besitzt, also das Anhydrid einer o-Naphtylendiamindisulfosäure ist. Sie kann in o-Naphtylendiamin übergeführt werden, ist aber nicht dessen Disulfosäure selbst, da diese ganz andere Eigenschaften besitzt — Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf die Farbstoffe tritt zunächst Verseifung der Sulfamidgruppe ein, in einzelnen Fällen aber finden noch weitergehende Rkk. statt. (B. **23**. 3088—96; Ludwigshafen. Badische Anilin- und Sodafabrik.) BODLÄNDER.

C. Stöhr, *Über das β-Methylpyridin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe.* Vf. berichtigt seine früheren, von LADENBURG inzwischen bestätigten Angaben über den K. des *β-Pikolins* aus Strychnin, dasselbe siedet wie das synthetische (K. 141,5—142°) bei 142—143°. Für die Platinsalze der Basen beider Herkunft findet er F. 201—202° u. 195°; für die Platinosalze F. 257°. LADENBURG's Platinosalz aus synthetischem β-Pikolin hält Vf. für unvollkommen zersetztes Platinsalz. Ferner bestreitet er LADENBURG's Angabe über das Verhalten gegen W., beide Basen sind darin in jedem Verhältnisse auch bei Siedehitze löslich. Hiernach hält Vf. beide Basen für identisch, ebenso unter Beziehung auf seine Mitt. **90**. II. 880) die α-Pikoline verschiedener Herkunft. (B. **23**. 3151—57. 10/11. [8/10.] Kiel. Univ.-Lab.) We.

Wilh. Königs, *Über Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen.* (Vorl. Mitt.). Da Homoapocinchen (H. III. 515) weder auf γ-Phenylchinolin zurückführbar war, noch glatt in ein einfaches Chinolinderivat u. eine N-freie Verb. gespalten werden konnte, so wurde vermutet, es habe die Formel $(\gamma)C_9H_6N—CH(CH_3)\cdot C_6H_4(OH)_2$. Eine solche Verb. konnte synthetisch erhalten werden aus Vinylchinolin, $C_9H_6N.CH:CH_2$, u. Phenol u. Einführung einer Oxygruppe in die Orthostelle des Phenyls. Zu Vorversuchen für diese Kondensation diente Isoamylen u. Styrol, welche mit Phenol u. dem zehnfachen Volum einer Mischung von 1 Vol. konz. H_2SO_4 u. 9 Vol. Eg. nach ein- bis zweitägigem Stehen reichliche Mengen von *p-Isamylphenol* (H. II. 503), resp. *Oxydiphenyläthan*, F. 57—58°, lieferten. Letzteres wird noch näher untersucht.

Wahrscheinlich bilden sich vorübergehend die sauren Schwefelsäureester der Glykole, welche sich dann mit dem Phenol kondensieren. Die Synthese schlösse sich dann der von Alkoholen mit aromatischen Verbb. an. (B. **23**. 3144—46. 10/11. [29/10.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. O'Sullivan u. **Frederick W. Thompson**, *Über Invertase. Beiträge zur Geschichte eines Enzyms oder ungeformten Fermentes.* (JCh. **57**. 834—930. — C. **90**. II. 561.) ARENDT.

J. Heller, *Der Harn als bakteriologischer Nährboden.* Man fängt den Harn von

Gesunden in keimfreien Gefäfsen auf, verd. denselben ev. auf 1,010, alkalisiert ihn schwach durch Sodalsg., filtriert, setzt 1% Pepton, ½% Kochsalz u. 5—10% Gelatine oder 1—1½% Agar-Agar, wenn erforderlich noch Glycerin, Traubenzucker etc. zu, kocht auf und filtriert in einzelne Gefäfse. Hierauf wird sterilisiert. Da der Harnfarbstoff einen „bakterienhemmenden" Einfluſs auszuüben scheint, so muſs derselbe ev., um besonders gute Kulturen zu erzielen, entfernt werden. Der Harnnährboden soll sich gut halten, ist klar und durchsichtig. Staphylokokken, Streptokokken, Cholera-, Typhus-, Milzbrand-, Diphtherie-Bacillen etc. wuchsen auf Harngelatine in derselben Art u. Form', wie auf Fleischwassernährboden. Nur der Bacillus violac. produzierte weniger Farbstoff, und auch die charakteristische Fluoreszenz des Bac. fluoresc. kam auf Fleischwassergelatine besser zur Geltung. Tuberkelbacillen u. Gonokokken zu züchten, miſslang. Da der Harn ein guter Nährboden für pathogene Bakterien ist, so müsse auch für seine sorgfältige Desinfektion bei allen Infektionskrankheiten Sorge getragen werden. (Bkl. 1890. 893; PCH. **31**. 623—24.) PROSK.

P. Frosch, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Ursache der amerikanischen Schweineseuche u. ihrer Beziehung zu bakteriologisch verwandten Prozessen.* Das Bakterium der „hog cholera" SALMON's u. das der „swine plague" BILLING's (vgl. RACCUGLIA, **90**. II. 564; SCHWEINITZ, **90**. II. 759) sind identisch; dasselbe ist als die Ursache der amerikanischen Schweineseuche anzusehen, während der Beweis für eine ätiologische Beziehung zu dieser Seuche für das SALMON'sche Bakterium der swine plague, bezw. für die Existenz einer zweiten, in gleicher Verbreitung auftretenden Seuche einwandsfrei bisher nicht erbracht ist. Das Bakterium ist ferner identisch mit dem SELANDER'schen Schweinepestbakterium, jedoch verschieden von den Bakterien der deutschen Schweineseuche, Wildseuche, Hühnercholera, Kaninchensepticämie und Frettchenseuche. Von den letztgenannten stellt das Bakterium der Frettchenseuche eine Art für sich dar, während die Identität der übrigen noch nicht als erwiesen angesehen werden kann. (ZH. **9**. 235—81. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

A. P. Fokker, *Über bakterienvernichtende Eigenschaften der Milch.* Wie das Blut u. der Harn bakterienvernichtende Wirkungen äuſsern, so können auch solche von der Milch erwartet werden. Aber nicht dieser allein, sondern auch sämtlichen anderen flüssigen, vielleicht auch festen Geweben wird diese Eigenschaft zukommen. Vf. suchte zunächst diese Frage durch Verss. mit Milch festzustellen. Er hat zu diesem Zwecke zwei aus der Milch isolierte Bakterienarten benutzt, einen durch seine biologische u. morphologische Eigenschaften gut charakterisierten Mikrokkokus u. einen Bacillus. Letzterer wächst viel üppiger als der erstere, verträgt das Eintrocknen, während die Mikrokokken dadurch absterben. Der Mikrokokkus läſst sterilisierte Milch schon innerhalb 20—24 Stdn. bei 37° gerinnen, der Bacillus bringt innerhalb dieser Zeit nur eine unvollkommene Koagulation hervor. Die Säuremenge, welche beide Bakterienarten produzieren, ist nicht immer die nämliche, auch dann nicht, wenn sonst die Bedingungen, z. B. Temperatur, die nämlichen sind. Die vom Bacillus gebildete Säure besteht zu etwa 40% aus CO_2, diejenige, welche der Mikrokokkus produziert, hauptsächlich aus Milchsäure. Letzterer Mikrokokkus scheint mit dem von KRÜGER (**90**. II. 112) beobachteten identisch zu sein. Vf. hat beobachtet, daſs sterilisierte Milch nach der Infizierung mit diesen Milchsäurebacillen früher gerinnt, wie frische, aseptisch gemolkene (**89**. II. 258), u. ist daher zu der Ansicht gelangt, daſs sich in der frischen Milch pilzstörende Eigenschaften vorfinden. Anfänglich wurden beide Bakterienarten in der Milch zerstört, der Mikrokokkus langsamer als der Bacillus. Dagegen hatte die durch längeres Erhitzen sterilisierte u. die pasteurisierte Milch das Vermögen, Milchsäurepilze zu vernichten, verloren. Ebenso, wie der Typhusbacillus zerstört wird, wenn er in destilliertes W. oder in nicht nährende Salzlsgg. übertragen wird, werden auch die beiden hier in Rede stehenden Bakterienarten durch dest. W.

vernichtet. Dieses Absterben ist aber nicht analog der Zerstörung der Pilze in frischer Milch. (ZH. **9**. 41—55. Groningen.) PROSKAUER.

K. P. Kowalkowsky, *Arbeiten russischer Autoren über die Bedeutung des Ozons als Desinfixiens.* Da in den deutschen Arbeiten über die desinfizierende Wirk. des Ozons und namentlich in der von SONNTAG (**90**. I. 686), aufser OSTAPENKO und WYSSOKOWITSCH keine anderen russischen Autoren zitiert werden, so referiert Vf. über einige in Rufsland, vorwiegend im hyg. Lab. der Kais. Med. Akad. für's Militär ausgeführte Unterss. 1880 hat SUPRUNENKO eine Arbeit über Ozon publiziert, in der er die verschiedenen Methoden der künstl. Darst. des Ozons bespricht u. hauptsächlich die auf Einw. der konz. H_2SO_4 auf Mangansäureverbb. beruhende hervorhebt. Am besten bewährte sich ein Gemisch von 20 Gew.-Tln. Ätznatron, 15 Gew.-Tln. MnO_2 u. 5 Gew.-Tln. $NaNO_3$, welches spontan oder mit 2 Gew.-Tln. konz. H_2SO_4 gemischt bis 1% O_3 lieferte. S. fand, dafs für den Menschen die Ggw. von 10 g O_3 pro 1 cbm Luft unschädlich sei, u. giebt Vorschriften für die Desinfektion von Räumen durch Ozon an. (Letztere ist bei dem heutigen Stande der Kenntnisse von den Desinfektionsvorgängen völlig bedeutungslos geworden. Der Referent.) — Im Jahre 1882 erschien eine Arbeit von KRUKOWITSCH über die Einw. von Ozon u. Chlor auf die Fäulnis, welche die von SUPRUNENKO gefundenen Thatsachen noch erweiterte. Die von LUKASCHEWITSCH, über die „Desinfektion mittels Ozon" 1888 veröffentlichte Arbeit berücksichtigte die pathogenen Bakterien; von L. wurde das Ozon auf elektrischem Wege hergestellt. Das Verfahren von SUPRUNENKO lieferte dem Letzteren ein an Stickoxyden reiches Ozon. Auf Seide eingetrocknete Bakterien, bezw. Sporen des B. subtilis blieben selbst bei 1,5 mg O_3 pro 1 cbm Raum intakt, ebenso verhielten sich Milzbrandsporen. Auch den Cholerabacillen gegenüber war die Einw. eine unbefriedigende. Die Abtötung mancher Bakterien bezieht Vf. nicht auf eine Ozonwirkung, sondern auf eine Wirkung des Eintrocknens. Um die Mikrobien des faulenden Hühnereiweifses zu vernichten, war eine 24 stündige Wirkung von 300 mg Ozon erforderlich, wobei die im unteren Teile des Gefäfses befindlichen Bakterien rascher erlagen als diejenigen, welche im oberen Teile vorhanden waren. (ZH. **9**. 89—94. Warschau.) PROSKAUER.

H. Buchner, *Berichtigende Bemerkungen zur Arbeit von Behring u. F. Nissen: Über bakterienfeindliche Eigenschaften verschiedener Blutserumarten* (**90**. II. 397). Vf. berichtigt einige, nach seiner Ansicht seitens der beiden letzteren Autoren nicht richtig wiedergegebene Citate aus seiner Arbeit. Alsdann hebt er hervor, dafs es im normalen Kaninchen- u. Hundeserum jedenfalls keine Säuren u. Alkaloide sind, welche Immunität erzeugen, sondern vielmehr die Eiweifskörper. (ZH. **9**. 95—96.) PROSK.

Physiologische Chemie.

E. Wollny, *Verhalten der atmosphärischen Niederschläge zur Pflanze und zum Boden.* Abgesehen von der Verdunstung sind für die Durchfeuchtung des Erdreiches durch das Niederschlagswasser drei Umstände mafsgebend: 1. die oberirdische Abfuhr, wie sie an geneigten Flächen eintritt; 2. die Hindernisse, welche sich dem auffallenden Wasser entgegenstellen (Bodenbedeckung); 3. die physikalischen Eigenschaften des Bodens. Aus den Verss. ad 1 geht hervor, dafs Regenwasser, wie selbstverständlich, in um so gröfseren Mengen über die Bodenoberfläche abgeführt wird, je stärker letztere gegen den Horizont geneigt ist. Dafs bei verschiedener Lage der Hänge gegen die Himmelsrichtung die Nordseiten im allgemeinen die gröfsten Abflufsmengen liefern, u. dafs dann in absteigendem Grade die westlich, hierauf die östlich exponierten Abdachungen folgen, während von den südlich gelegenen Hängen

die geringsten Wassermengen abfließen. Daſs die oberirdisch abgeleiteten Wassermengen um so beträchtlicher sind, je bündiger u. feinkörniger der Boden ist, u. umgekehrt. Daſs endlich von der nackten Bodenfläche unter sonst gleichen Verhältnissen mehr W. abläuft, als von der mit Pflanzen bestandenen.

Was 2. das Verhalten der Pflanzen- und Streudecke zu den atmosphärischen Niederschlägen anlangt, so zeigte sich, daſs dem Boden zwischen den Pflanzen bei dichtem Stande von der gefallenen Regenmenge ca. 31% weniger zugeführt wurde als dem nicht bedeckten Boden, und daſs die Pflanzendecke um so gröſsere Niederschlagsmengen zurückbehielt, je enger die Pflanzen angebaut waren. Aus den ad 3 angestellten Verss. über das Eindringen des Regenwassers in Böden von verschiedener physikalischer Beschaffenheit ergiebt sich endlich: daſs das Eindringen des W. in den Boden um so schneller erfolgt, je gröſser die Bodenteilchen sind. Daſs die Abwärtsbewegung des Regenwassers bei krümliger Beschaffenheit des Bodens mit gröſserer Geschwindigkeit vor sich geht, als bei pulverförmiger (Lehm), und daſs dieselbe in dem Maſse gefördert wird, je gröſser die Erdkrümel sind. Daſs das W. so um so tiefer in den Boden einsinkt, je gröſser die Regenmenge ist, jedoch nicht proportional der letzteren, sondern bei dem feinkörnigen Material (Quarzsand, pulverförmiger und krümeliger Lehm) in einem schwächeren, bei dem grobkörnigen Boden in einem stärkeren Verhältnis. Daſs die Gröſse der Bodenpartikel und die Struktur des Bodens, abgesehen von dem grobkörnigen Sande für die Tiefe, bis zu welcher das Regenwasser in dem lufttrockenen Boden vordringt, im groſsen u. ganzen zwar entsprechend der Geschwindigkeit der Wasserbewegung maſsgebend, aber von verhältnismäſsig geringem Einflusse ist. (Forschungen auf dem Geb. d. Agrikulturphysik **13**. 316—56; Bied. **19**. 649—54. Oktober.) Sachsse.

F. Falk, *Über postmortale Blutveränderungen.* Es ist bekannt, daſs, obwohl das CO-Hämoglobin der Fäulnis kräftigen Widerstand leistet, die Auffindung desselben, die doch im frischen CO-Blute gegenwärtig eine leichte Aufgabe ist, ihre Grenzen in längere Zeit nach dem Tode zur Unters. gelangenden Leichen findet. Die Hoppe-Seyler'sche Natronmethode in der Salkowski'schen Modifikation (**88**. 378) kann zum Nachweise des CO mit der spektroskopischen Analyse an Trefflichkeit wetteifern. Vf. hatte bereits früher (Vger. 1884) die Beobachtung veröffentlicht, daſs in Extravasaten, die während der CO-Intoxikation erzeugt werden, das CO deutlich sogar noch nach Wiederherstellung des Vergifteten, bezw. nach dem Schwinden des CO aus dem intravaskulären Blute nachgewiesen werden konnte, während an kurz vor oder bald nach Beginn der CO-Einatmung erzeugten inneren Blutergüssen das O-Hämoglobin noch erkennbar war. Bei menschlichen Leichnamen konnte dagegen am extravasierten Blute das CO nicht mehr konstatiert werden, während das in den Adern befindliche noch den Nachweis des Giftes ermöglichte. Es fragt sich, ob das CO aus seiner Verb. mit dem Hämoglobin als solches ausgeschieden oder zu CO_2 oxydiert wird. Nach Quaglio (APth. **22**. 233) findet der letztere Vorgang im lebenden Blute nicht statt, und auch innerhalb des Kadavers erscheint eine Umwandlung zu CO_2 wenig plausibel. Beim Behandeln von Blut mit CO u. Versetzen mit Faulfl. zeigte es sich, daſs das CO-Hämoglobin weit länger noch erkennbar war, als sich dies im günstigsten Falle innerhalb des Leichnams erhält. Weitere Verss. lehrten, daſs der Austritt von unverändertem CO aus seiner Verb. mit dem Blutfarbstoffe bei Anwesenheit von Fäulnisbakterien möglich ist. Das Schwinden des CO aus Leichnamen hat man also auf ein Entweichen dieses Gases zurückzuführen. (Vger. **53**. 77—84. Berlin. Tierphysiol. Lab. Landw. Hochschule.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Louis Siebold, *Gegengifte für Strychnin.* Aus Beobachtungen gelegentlich eines Vergiftungsfalles u. aus Prüfungen an sich selbst schliefst Vf., dafs Tannin u. Tierkohle fast ganz wirkungslos sind, dafs dagegen Chloralhydrat, Bromkalium, Chlf., Morphin die Krämpfe stillen, ohne die ihnen eigentümliche schlafmachende Wirkung zu entfalten. (TTr. [3.] **1056**. 242—43.) BODLÄNDER.

E. Poulsson, *Beiträge zur Kenntnis der pharmakologischen Gruppe des Cocains.* Vf. verglich die physiologische Wirk. des Cocaïns mit den von EINHORN, LIEBERMANN u. a. dargestellten Derivaten der Base. Er fand, dafs die lokale Anästhesie u. die allgemeinen Wirkk., die das Cocaïn hervorbringt, im allgemeinen unverändert bleiben, wenn man in das Mol. des letzteren statt der Oxypropionsäuregruppe die Oxyessigsäuregruppe einführt, u. wenn diese Säuregruppe durch Äthyl oder Propyl ätherifiziert ist. Beim Entfernen der letzteren aus dem Cocaïnmolekül verschwindet die lokalanästhesierende Wirk., die allgemeinen Vergiftungserscheinungen ändern sich, u. die Giftigkeit wird, besonders beim Säugetier, bedeutend abgeschwächt. So z. B. ruft Benzoyloxyessigsäurecocayl an Fröschen eine gesteigerte Reflexerregbarkeit hervor, die sich bis zu heftigem Tetanus steigern kann. Bei Kaninchen ist es unwirksam; lokal anästhesierende Wirk. besitzt es nicht. Das gebräuchliche Cocaïn ist optisch aktiv (linksdrehend); durch Erhitzen geht es, nach EINHORN u. MARQUARDT, in eine rechtsdrehende Modifikation über, die im allgemeinen dieselben physiol. Wirkungen ausübt, wie das linksdrehende Cocaïn. Den Schlufs bildet eine Zusammenstellung der bisher bekannten Cocaïnderivate. (APth. **27**. 301. Pharmak. Inst. Strafsburg; Cm. **28**. 717. 27/9.) PROSKAUER.

Henri Jumelle, *Einfluſs der Anaesthetika auf die Assimilation u. Transpiration.* Die Anesthetika (Äther) vermehren die Transpiration der dem Lichte ausgesetzten Pflanzen, wenn man sie in Mengen anwendet, welche die Assimilation zum Aufhören bringen. Diese Vermehrung der Transpiration wird bedingt durch die Einw. des Ä. auf die Chlorophyllkörner, denn in der Dunkelheit ist die Transpiration der anesthetischen Pflanze nicht nur nicht vermehrt, sondern sogar vermindert. (Cr. **11**. 461—63. [22/9.*].) SACHSSE.

L. Pfeiffer, *Zur Kenntnis der giftigen Wirkung der schwefligen Säure.* Die Arbeit des Vf's. enthält im wesentlichen das bereits früher (**89**. II. 300; **90**. II. 13) Referierte. Ergänzend sei hier noch erwähnt, dafs mit Natriumsulfit (0,01—0,04 g) vergiftete Frösche Erscheinungen einer absteigenden Lähmung des Zentralnervensystems, sowie einer Lähmung des Herzmuskels zeigten. Nach 0,6 g Natriumsulfit pro Kilogramm wird bei Kaninchen die Atmung allmählich beschleunigt, später dyspnoisch. Nach 15 Minuten erfolgt der Tod. Hunde zeigen (nach 1,3—1,6 g pro Kilogramm) Speichelfluſs, Erbrechen, Dyspnoe; gleichzeitig mit der peripheren Gefäfslähmung erfolgt Respirationsstillstand. 96,5% des eingeführten Sulfits verlassen den Körper durch den Harn als Sulfat, 3,5% als unverändertes Sulfit. (APth. **27**. 261; Cm. **28**. 732—23. 4/10. München. Pharmak. Inst.) PROSKAUER.

Klein, *Beitrag und Ätiologie der Diphterie.* Während der letzten 10—12 Jahre sind in England mehrere Diphterieepidemien bekannt geworden, in denen als Ursache u. Verbreitungsweg die Kuhmilch nachgewiesen sein soll. Auf welche Weise jedoch die Milch die Infektionsfähigkeit erlangte, liefs sich nicht nachweisen; so viel liefs sich jedoch feststellen, dafs die Verunreinigung der Milch nicht von menschlicher Diphterie direkt herrührte. Durch den Verf. wurden Diphteriebacillen in der Milch nachgewiesen. (CBk. **7**. 25; VNa. **5**. 146.) PROSKAUER.

Schluſs der Redaktion: den 18. Nov. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 24. 10. Dezember.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Lepsius, *Über die Reinigung der Sielwasser im Frankfurter Klärbecken.* In Gemeinschaft mit dem Stadtbaurat LINDLEY, mit den Stadtärzten Dr. SPIESS und LIBBERTZ hat Vf. Unterss. über die Wirkung von Chemikalien auf die Reinigung der Sielwässer vorgenommen. Geprüft wurde 1. die Klärung mit Thonerdesulfat u. Kalk, 2. durch Kalk allein und 3. ohne Zusatz von Chemikalien. Es wurden fünf Versuchsreihen ausgeführt mit Proben am Eintritt, nach dem Chemikalienzusatz u. am Austritt im Klärbecken. Bestimmt wurden die Gesamtrückstände, Glühverluste, Mineralsubstanzen, die Menge der organ. Stoffe im Gesamtw., in den suspendierten Bestandteilen u. in der Lsg., aufserdem der Bakteriengehalt.

Alle drei Klärmethoden wiesen in der Wirkung keine sehr grofsen Unterschiede auf; die mechanische Wirkung der Klärbecken selbst ist eine befriedigende, u. wird durch den Chemikalienzusatz keineswegs gebessert. Die Klärung mit Kalk allein wirkt am wenigsten günstig auf die Abscheidung der Stoffe u. hat auch den Nachteil, dafs der Schlamm sehr kalkreich und dadurch der Dungwert vermindert wird; dagegen hat sich diese Klärung in bakteriologischer Beziehung sehr wirkungsvoll gezeigt. Man müfste in praxi erst rein mechanisch den Schlamm abscheiden u. dann eine Desinfektion mit Kalk in den schon geklärtem Wasser vornehmen. — Andere Verss. erstreckten sich auf die Klärung mit Kalk und Eisenvitriol u. Kalk u. Phosphorsäure. Erstere beiden ($100\,FeSO_4 + 35\,CaO$) entfernen wohl durch die Bildung eines schweren, schnell sich absetzenden Niederschlages die schwebenden Stoffe in ausgiebiger Menge, aber nicht die gel. Die Anwendung von Kalk u. Phosphorsäure — letztere um den Düngewert des Schlammes zu erhöhen — zeigte denselben Verlauf, wie die früheren Methoden: sie entfernte in nur geringem Mafse die gel., fäulnisfähigen organischen Stoffe. Eine Werterhöhung des Schlammes findet nicht statt, vielmehr geht, ohne dafs wesentliche Vorteile bei der Klärung selbst erzielt werden, fast die Hälfte der aufgewendeten P_2O_5 verloren.

Das Gesamtergebnis der Unterss. war der Nachweis, dafs die Anwendung von Chemikalien nicht so wesentliche Vorzüge vor der mechanischen Klärung besitzt, als dafs man sich entschliefsen sollte, eine derselben der mechanischen Klärung voranzustellen. Dies kann selbstverständlich nicht für die Sielwasserklärung überhaupt gelten, sondern nur für das Frankfurter Klärbecken. Für alle Fälle ist aber damit der Beweis geliefert, dafs man bei Anwendung von Klärbecken, welche sich den Frankfurter Becken bezüglich Anlage und Dimensionen (Länge) anschliefsen, im stande ist, auf rein mechanischem Wege zum mindesten dasselbe zu leisten, was man in Klärbecken von geringeren Abmessungen nur mit Hilfe eines Zusatzes von Chemikalien, also mit grofsen laufenden Kosten erreichen kann. (Vortrag, geh. im Physik. Verein zu Frankfurt a. M.; PNo. **45**. 250—51.) PROSKAUER.

A. Stift, *Analysen einiger Konserven und Präparate.* Vf. hat in Ergänzung seiner früheren Analysen (**89**. II. 806) von neuem Konserven von KNORR untersucht. Die Resultate waren (im Mittel von zwei, resp. drei Analysen) folgende:

	Wasser.	Trockensubstanz.	Rohprotein.	Eiweifs.	Nicht eiweifsart. N-Substanz.	Fett.	Stärke.	Rohfaser.	Asche.	Von 100 Tln. N sind verdaulich
Erbsensuppe mit LIEBIG's Fleischextrakt	7,30	92,70	19,63	15,25	4,38	17,98	40,00	0,95	13,35	91,08
Erbswurst	7,09	92,91	19,81	17,06	2,75	16,97	50,13	0,78	12,21	93,06
Körbelsuppe	8,15	91,85	10,00	6,19	3,81	11,84	50,73	0,57	17,84	80,56
Tapioca-Juliennesuppe mit LIEBIG's Fleischextrakt	9,87	90,13	4,94	2,19	2,75	13,69	61,67	0,61	12,23	78,48
Tapiocasuppe mit KNORR'schem Bouillonextrakt	12,68	87,32	7,00	1,56	5,44	7,43	54,05	0,07	17,86	79,46
Kartoffelsuppe mit LIEBIG's Fleischextrakt	10,87	89,13	8,56	5,00	3,56	11,53	53,14	0,73	14,40	83,21
Grünkornsuppe mit LIEBIG's Fleischextrakt	7,80	92,20	9,00	6,57	2,43	16,40	48,63	0,55	16,78	88,19
Gekochtes grünes Erbsenmehl	10,48	89,52	26,44	22,44	4,00	1,41	57,04	1,11	2,67	95,27
Leguminosenmischung II. (Feinste Verteilung)	10,17	89,83	16,67	14,25	2,42	2,18	67,41	0,71	1,90	92,52
Tapioca naturel (Concassé fin)	11,37	88,63	1,06	0,81	0,25	0,18	86,64	0,09	0,09	35,29
Grüne Schneidebohnen, getrocknet u. gekocht	11,50	88,50	18,31	15,00	3,31	2,64	51,88	9,86	4,92	83,62
Feinst präpariertes Reismehl	10,49	89,51	8,00	8,00	0,00	0,18	80,15	0,04	0,34	85,93
Maismehl	11,61	88,39	2,44	2,00	0,44	0,16	84,60	0,02	0,19	71,79
Doppelt raffiniertes Kartoffelmehl	15,44	84,56	1,50	1,44	0,06	0,07	82,14	Sp.	0,29	41,67
Gekochtes Kastanienmehl	8,66	91,34	7,62	5,19	2,43	2,98	76,30	1,59	2,41	81,44
Weizenpuder	10,52	89,48	1,44	1,12	0,32	0,17	85,89	Sp.	1,08	52,17
Konserve von Chiger.										
Chigersuppe	5,44	94,56	9,63	7,88	1,75	22,86	44,13	1,29	16,02	77,92

Der hohe Aschengehalt mancher Suppenkonserven ist durch den Kochsalzgehalt bedingt; es enthielt:

Erbsensuppe 12,59% NaCl,
Erbswurst 10,06% NaCl,
Körbelsuppe 16,34% NaCl,
Tapioca-Juliennesuppe 10,01% NaCl,
Tapiocasuppe 14,93% NaCl,
Kartoffelsuppe 12,21% NaCl,
Grünkornsuppe 15,48% NaCl,
Chigersuppe 15,52% NaCl.

„Sitos brillato", bearbeiteter Weizen oder enthülster Sitos genannt, wird in Italien viel als Suppeneinlage benutzt u. enthält: 11,58% W., 88,42% Trockensubstanz, 13,00% Stärke, 10,69% Eiweifs, 2,31% nicht eiweifsartige N-Substanz, 0,60% Fett, 72,40% Stärke, 0,25% Rohfaser, 1,90% Asche. Von den Eiweifssubstanzen sind 90,28% verdaulich. (ZNH. **4**. 217—19. Oktober Wien. Chem.-techn. Versuchs-Stat. Zentralverein. Rübenzuckerind.) PROSKAUER.

König, *Versuche über das Pasteurisieren der Milch.* Dieselben wurden mit einem von SCHARWÄCHTER konstruierten Apparate (DRP. 36 841) angestellt, u. wurde die pasteurisierte Milch vergleichend mit nicht pasteurisierter Milch auf Haltbarkeit u. Gerinnungsfähigkeit bei 40° C. (Gärvers.) geprüft. Nicht sterilisierte Magermilch zeigte schon ein Gerinnen nach 45 Minuten, sterilisierte Magermilch nach 14 Stunden, nichtsterilisierte Vollmilch nach 24 Stunden, sterilisierte Vollmilch nach 25 Stun-

den. Bei Kellertemperatur in sterilisierten Flaschen aufbewahrt, war geronnen: nicht sterilisierte Magermilch in 36 Stunden, sterilisierte in $3^1/_2$ Tagen; Vollmilch: nicht-sterilisiert in 7 Tagen, sterilisiert in derselben Zeit. Der Eintritt des Gerinnens in Blechgefäßen von 25 l auf Gut Insel erfolgte bei sterilisierter Magermilch nach 3 Tagen, bei sterilisierter Vollmilch nach 4 Tagen. Zwei Proben in Flaschen mit Patentverschluß (sterilisierte Mager- und Vollmilch) waren am 6. Tage stark sauer, indes hatte ein merkliches Gerinnen des Caseïns nicht stattgefunden. Geschmack, besonders der pasteurisierten Vollmilch, war äußerst angenehm und frisch; jeglicher Stall- oder Kuhgeschmack war verschwunden. (Molkerei-Zeitung 1890. 16; VNa. **5**. 143—44.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Alb. Link, *Der Gehalt der reinen Schwefelsäure an Stickoxydverbindungen.* Vf. bestätigt die in einer früheren Nummer der PZtg. (**35**. Nr. 82) gemachte Mitteilung, wonach fast alle der chemisch rein genannten Schwefelsäuren des Handels Spuren von HNO_3 oder HNO_2 enthalten. Man kann sich davon leicht durch die Brucinrk. überzeugen. Da die Pharmakopöe keine von Stickstoffsauerstoffverbb. völlig, sondern nur annähernd freie H_2SO_4 verlangt, so läßt sich die Technik anscheinend nicht darauf ein, die H_2SO_4 über die Anforderungen der Pharmakopöe hinaus zu reinigen. Kochen der Schwefelsäure mit Schwefel, um die Stickstoff-O-Verbb. zu entfernen, ist erfolglos (vgl. LUNGE, **89**. I. 115). (PZtg. **35**. 653. 18/10.) PROSKAUER.

O. Langkopf, *Trichloressigsäure und Natriumcarbonat.* Vf. hält seine Angaben über das Verhalten der Trichloressigsäure gegen Natriumcarbonat den Zweifeln gegenüber, welche TH. SALZER (**90**. II. 831) geäußert hat, aufrecht. Die vom Vf. angeführte Zers. in Chlf. vollzieht sich durch das Erhitzen der Lsg. nicht auf einmal, sondern tritt erst nach längerem Kochen u. allmählich ein. (PZtg. **35**. 653—54. 18/10.) PROSKAUER.

W. Stoeder, *Der Alkaloidgehalt von indischen Granatwurzelbastsorten.* Zur Unters. gelangte Bast von schwarzen, auf Java sehr seltenen Blumen u. der in Java allgemein u. auch in Europa einheimischen Punica Granatum L. mit roten u. weißen Blumen. Die Methode ist bereits (Weekbl. Ned. Tijdschr. Geneesk. 1887. 15) veröffentlicht. Die schwarze Bastsorte enthielt 1,71%, die rote 2,43 u. die weiße 3,75% salzsaures Alkaloid. Letztere (poetih-Bast genannt) soll die wirksamste sein. (PNed. 1890. 299; PZtg. **35**. 654. 18/10.) PROSKAUER.

M., *Methylal als Extraktionsmittel.* Als leicht flüchtiges Extraktionsmittel zur Isolierung der Riechstoffe wohlriechender Blüten empfiehlt Vf. an Stelle der Imprägnierung von festen Fetten oder Ölen mit Wohlgerüchen das Methylal. K. 42°. Dasselbe verflüchtigt sich leicht, ohne eine Spur zu hinterlassen, so daß selbst sehr empfindliche Riechstoffe unverändert und unverflüchtigt zurückbleiben. Praktische Verss. mit den Blüten der Veilchen machen es wahrscheinlich, daß Methylal in der angedeuteten Richtung hin eine Verwendung findet. (ChZ. **14**. 1474.) HEFELMANN.

Benno Jaffé, *Über die Vorschriften der neuen Pharmakopöe III für Glycerin.* Vf. wendet sich gegen die Vorschriften des Deutschen Arzneibuches, betr. die Glycerinprüfung, welche wörtlich mit der von RITSERT angegebenen Vorschrift stimmt (**89**. I. 53. 448). Die nur entfärbten, nicht destillierten, sog. raffinierten Glycerine, welche fast noch alle im Rohglycerin vorhandenen Verunreinigungen enthalten, bestanden die Probe nach RITSERT, ebenso mit mehreren Prozenten As_2O_3 versetzte raffinierte Glycerine. Mit Hilfe der ammoniakalischen Silberprobe werden demnach nur Prodd., die bei der Dest. entstehen, nachgewiesen; Ameisensäure wird jedoch bei Einhaltung des vorgeschriebenen NH_3-Überschusses auch nicht angezeigt, u. Akroleïn ist nach

dem Vf. in geruchlosen Glycerinen nur in Spuren vorhanden. Vf. fand, daſs bei Anwendung von viel NH_3 u. wenig Glycerin jedes Glycerin die RITSERT'sche Probe aushält, während umgekehrt bei Anwendung von viel Glycerin u. wenig NH_3 jedes Glycerin, auch das nicht destillierte, reduzierend auf ammoniakalische Silberlösung wirkt. Die Angabe RITSERT's, daſs reines Glycerin mit ammoniakalischer Silberlsg. bis zum Sd. erhitzt werden kann, ohne daſs die Silberlsg. reduziert wird, ist dahin zu berichtigen, daſs nur so lange eine Reduktion nicht stattfindet, als der K. der Fl. durch Ggw. einer genügenden Menge NH_3 niedrig genug gehalten wird; ist dagegen ein Teil des NH_3 fortgekocht, so steigt die Temperatur bis zu dem Grade, bei dem die Reduktion unter allen Umständen eintritt. (ChZ. **14**. 1493.) HEFELMANN.

B. Fischer, *Zur Kenntnis der Trichloressigsäure.* Um die Frage zu entscheiden, ob Trichloressigsäure beim Erhitzen mit Sodalsg. oder Natronlauge unter Bildung von Chlf. zerlegt wird (vgl. SALZER, **90**. II. 830. 831; LANGKOPF, **90**. II. 831), hat Vf. die Säure in wss. Lsg. mit einem schwachen Überschusse von Na_2CO_3 zum Kochen erhitzt, wobei Chlf. erhalten wurde. Dasselbe leistet Natronlauge. Bei der Dest. der wss. Lsg. der Trichloressigsäure erfolgt ebenfalls Zers. zu Chlf., aber langsamer wie bei den obigen Verss. Die abweichenden Angaben über die Chlf.-Bildung aus Trichloressigsäure durch Sodalsg. u. Natronlauge erklärt Vf. so, daſs eine längere Dauer der Einw. notwendig ist. Wird der Vers. mit 1 g der Säure im Reagensrohr ausgeführt u. bis zum Sieden erhitzt, so riecht in der Regel der Beobachter an dem Reagierglase erst dann, wenn keine Dämpfe mehr entweichen. Dann sind aber auch die Chlf.-Dämpfe nicht mehr wahrzunehmen. Kocht man aber (am LIEBIG'schen Kühler) längere Zeit, so wird man auch beim Reagensglasvers. Chlf. riechen u. bei der exakten Dest. in greifbarer Form erhalten. (PZtg. **35**. 661—62. 22/10.) PROSK.

B. Fischer, *Über Äther bromatus.* Das Arzneibuch schreibt die Prüfung des Äthylbromids so vor, daſs beim Schütteln von 5 ccm der Verb. mit 5 ccm W. letzteres mit $AgNO_3$-Lsg. klar bleiben muſs, u. sich auch beim längeren Stehen nur eine schwache Opaleszenz zeigen darf. Diese Prüfung setzt voraus, daſs das Äthylbromid das Brom ebenso fest gebunden enthält, wie etwa Chlf. das Chlor. Diese Voraussetzung ist unzutreffend, da aus C_2H_5Br schon durch wss. $AgNO_3$-Lsg. das Brom in kurzer Zeit abgespalten wird. Man muſs daher die Vorschrift in der Weise modifizieren, daſs die wss. Schicht auf Zusatz der Silberlsg. einige Sekunden klar bleiben soll, denn freie HBr oder Bromide würden sofort eine Trübung verursachen. (PZtg. **35**. 662. 22/10.) PROSKAUER.

Theod. Salzer, *Verhalten von Morphinhydrochlorid gegen Bittermandelwasser.* Lsgg. von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser konnten unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt werden, ohne daſs Ndd. entstanden. Bei einem Bittermandelwasser aber trat sofort auf Zusatz von Morphinhydrochlorid Trübung u. später ein Nd. auf, der aus reinem Morphin bestand und frei von Cyan oder CNH war. Das Bittermandelw. reagierte schwach alk. und enthielt NH_3, dessen Menge durch Zufügung von titriertem Silbernitrat bis zur bleibenden Trübung zu 0,02 g NH_3 in 10 ccm des W. ermittelt wurde. Das in der Lsg. vorhandene Cyanammonium reagiert alk., u. sein NH_3 fällt wahrscheinlich das Morphin aus seinen Salzen. Welche Ursache der NH_3-Gehalt des Bittermandelwassers hatte, konnte nicht ermittelt werden. (PZtg. **35**. 669—70.) BODLÄNDER.

Agrikulturchemie.

E. Wollny, *Einfluſs der Streudecke auf die Erwärmung und Durchfeuchtung des Bodens.* Der mit Streu bedeckte Boden ist während der wärmeren Jahreszeit und bei steigender Temp. kälter, während der kälteren Jahreszeit und bei sinkender

Temp. dagegen wärmer als der nackte. Die Temp. des nackten Erdreichs ist zur Zeit des täglichen Minimums im Frühjahre und Sommer niedriger, zur Zeit des täglichen Maximums dagegen höher als diejenige des mit einer Streudecke versehenen Bodens von sonst gleicher Beschaffenheit. Demgemäfs sind die Temperaturschwankungen des nackten Bodens beträchtlich gröfser als die des mit Streu bedeckten, u. nehmen in dem Mafse ab, als die oben aufliegende Streuschicht mächtiger wird Eichen- und Buchenlaub drücken während der wärmeren Jahreszeit die Bodentemp. im stärksten Mafse herab, dann folgt das Moos, während die Erwärmung unter einer Decke von Kiefern- u. Fichtennadeln sich am günstigsten gestaltet. Indes sind diese Unterschiede in der Bodentemp. verhältnismäfsig sehr gering.

Ein mit Streudecke versehener Boden ist während der wärmeren Jahreszeit beträchtlich feuchter als unbedeckter Boden von gleicher Beschaffenheit. Der Wassergehalt des streubedeckten Bodens nimmt mit der Mächtigkeit der oben aufliegenden Schicht zu bis zu einer gewissen Grenze (ca. 5 cm), über welche hinaus bei weiterer Erhöhung der Streuschicht der Wassergehalt des Bodens konstant bleibt. Verschiedene Streudecken üben unter sonst gleichen Umständen einen ganz gleichen Einfluſs auf die Bodenfeuchtigkeit aus.

Von derselben Niederschlagsmenge sickern während der Vegetationszeit in dem nackten Boden beträchtlich geringere Wassermengen in die Tiefe, als in dem mit einer Streudecke versehenen Boden von sonst gleicher Beschaffenheit. Bereits eine Streudecke von 1 cm genügt, um die Sickerwassermengen in einem aufserordentlichen Grade zu vermehren. Die aus dem Boden abtropfenden Wassermengen nehmen mit der Mächtigkeit der Streudecke in schwach aufsteigender Tendenz zu, bis zu einer gewissen Grenze (5 cm), über welche hinaus bei weiterer Erhöhung der Streulage die nach unten abgegebenen Wassermengen sich gleich bleiben oder eine stetige Abnahme erfahren. Die verschiedenen, aus abgestorbenen Pflanzenteilen bestehenden Streudecken üben unter sonst gleichen Umständen fast die gleiche Wirkung auf die Sickerwassermenge aus mit Ausnahme des Mooses, unter welchem die Sickerwassermengen aus dem Boden im Vergleich zu den übrigen Streusorten geringer ausfallen. Durch eine lebende Moosdecke (Dicranum) wird die Menge des im Boden absickernden W. wesentlich vermindert, im Vergleich zu einer abgestorbenen von sonst gleicher Beschaffenheit. (Forschungen auf d. Geb. d. Agrikulturphysik **13**. 143—84; Bied. **19**. 654—61. Oktober.) Sachsse.

E. Mach, *Gründüngung in Weingärten*. Zweck der Verss. war, festzustellen, ob durch Vereinigung von Gründüngung mit Mineraldüngung die Stallmistdüngung in Weingärten vollkommen ersetzt werden kann. Zur Gründüngung wurde Incarnatklee angebaut. Es wurden pro Hektar etwa 35 kg Samen verwandt, dieser zwischen die Rebreihen ausgestreut und mittels eiserner Rechen in den Boden eingebracht. Auf einzelnen Parzellen wurde Thomasschlacke, pro Hektar 600 kg gegeben, welche ganz vorzüglich wirkte. Von einer mit Thomasschlacke gedüngten Parzelle wurden genau auf 1 qm Fläche die Pflanzen sorgfältig samt den Wurzeln ausgehoben. Die gewonnene Pflanzenmasse betrug 4840 g mit 626,1 g Trockensubstanz, u. die in ihr enthaltene Stickstoffmenge betrug 11,83 g. Es waren mithin pro Hektar 118,3 kg N aufgespeichert u. als Dünger in den Boden gebracht worden. Diese dem Boden zugeführte Menge N würde je nach der Beschaffenheit des Stallmistes einer Stallmistdüngung von 20 000 bis 25 000 kg entsprechen, und dieser wäre die durch Gründüngung erzeugte Menge an organischer Substanz ebenfalls gleichwertig. Vf. ist daher der Ansicht, dafs bei entsprechender Zudüngung von Thomasschlacke u. Kalisalz eine solche Gründüngung, wenn sie nach 3—4 Jahren wiederholt wird, einen vollkommenen Ersatz für eine gewöhnliche Stallmistdüngung bieten kann. Die Kosten würden sich nach Rechnung des Vf. auf 126,60 M. pro Hektar stellen, dagegen betragen die Erzeugungskosten von 20 000—25 000 kg Stallmist mindestens 200 bis

300 M., u. aufserdem sind die Auslagen für das Einbringen des Stallmistes zweifellos erheblich gröfser, als die des Incarnatklees. Endlich ist auch bei mit Thomasschlackendüngung vereinigter Gründüngung die Menge der dem Boden zugeführten Phosphorsäure eine weit beträchtlichere, als bei der angegebenen Stallmistdüngung. Vf. empfiehlt daher Gründüngungsversuche mit Incarnatklee überall dort, wo man eine glückliche Überwinterung desselben erwarten kann. (Tiroler landw. Blätter **9**. 121—24; Bied. **19**. 667—69. Oktober.) Sachsse.

Th. Pfeiffer, *Bei der Aufstellung von Fütterungsnormen zu befolgende Grundsätze.* Gegen eine kürzlich (**90**. II. 253) vom Vf. veröffentlichte Mitteilung, die Benutzung der Stutzer'schen Verdauungskoeffizienten betreffend, hat Märcker (Bied. **19**. 553) eine Erwiderung gebracht, auf welche Vf. nun seinerseits erwidert. (Bied. **19**. 711—15. Oktober.) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. A. Miers, *Index der mineralogischen und petrographischen Aufsätze 1887.* Ein sehr vollständiger, alphabetisch nach den Materien geordneter Katalog der in dem genannten Jahre veröffentlichten Arbeiten. (MMag. **9**. 49—88. 1/7. London.) Nies.

J. T. Cundall und **A. Hutchinson**, *Über Zinkoxyd aus einem Hohofen. Mit einem Holzschnitte.* In Hohlräumen des weitesten Teiles eines Hohofens zu Mostyn, Nordwales, in welchem zinkhaltige Erze verhüttet wurden, hatten sich Büschel gebildet, die aus bis zu 2 zu 6 mm grofsen Krystallen von Zinkoxyd bestanden. Die Unters. der sehr flächenreichen Krystalle (Hutchinson) ergab als neue, am Zinkoxyd bislang nicht beobachtete Flächen R u. eine Pyramide $^{8}/_{51}$ P 2. Bei der von Cundall ausgeführten Analyse wurde gefunden:

ZnO	Pb	S	SiO_2	FeO	Summe	D.
97,96	1,02	0,39	0,61	0,39	100,37	5,605
98,79	0,95	0,10	Spur	Spur	99,84	—

(MMag. **9**. 5—8. 1/7. [14/1.*] Cambridge. Min. Lab.) Nies.

G. T. Prior, *Pseudomorphosen von Schwefelzink nach Antimonglanz u. Auripigment, Analysen von Stephanit und Polybasit.* 1. *Schwefelzink, pseudomorph nach Antimonglanz.* Laspeyres beschrieb (1884) Inkrustationen auf Antimonglanz von Felsöbanya als Wurtzit. Der Vf. ist eher geneigt, dieselben, welche mitunter vollkommene Pseudomorphosen nach Antimonglanz u. nach Auripigment darstellen, als *Voltzin* zu betrachten, da sie äufserst schnell in kalter Salzsäure zersetzlich sind, während Blende, Spiauterit u. Wurtzit weniger leicht angegriffen werden. Zudem führt die Analyse (Zn = 59,22%, S = 27,85%, S = 2,2%, D. 3,44) zu dem Verhältnis Zn : S = 1,05 : 1, welcher Überschufs von Zn wohl auf die Anwesenheit von Sauerstoff hinweist. Auch auf dem Antimonglanz von Estremadura u. Siegen wurden die Inkrustationen beobachtet.

2. *Stephanit.* Ein sehr reines Exemplar, aus 15 zu 20 mm grofsen Krystallen bestehend, von Copiapo ergab die der Formel $Ag_{10}Sb_2S_8$ entsprechenden Werte unter Nr. 1, welcher Formel deshalb gegen die von Rose angenommene $Ag_{15}Sb_2S_6$ der Vorzug gegeben wird. Analyse Nr. 2 bezieht sich auf 13 mm grofse Prismen von Wheal Boys, Cornwall; das Material ist von ein wenig Pyrargyrit auf das innigste durchdrungen. Beide Vorkommnisse, sowie Krystalle von Wheal Ludcott, Cornwall, wurden von H. A. Miers krystallographisch untersucht u. an den Exemplaren von Wheal Boys Hemimorphismus nachgewiesen.

3. *Polybasit.* Polysynthetische Tafeln von 20 mm Durchmesser und 6—10 mm

Dicke von der Grube Santa Lucia, Guanaxuato, Mexico, scheinen mit Stephanit innig gemengt zu sein, weshalb dem Umstande, dafs die Analyse Nr. 3 auf ein Verhältnis von Ag + Cu : Sb + As : S = 7,5 : 1 : 5 hinweist, kein Gewicht beigelegt, sondern der Rose'schen Formel $Ag_{15}As_2S_{12}$ um so mehr zugestimmt wird, als das Material, welches Rose zur Analyse gedient hatte, sich als fast ganz antimonfrei, also frei von Beimengungen von Stephanit erwies. Dabei bleibt die Frage offen, ob es nicht, ähnlich wie bei den Rotgültigerzen, einen As- u. einen Sb-Polybasit giebt.

1. *Stephanit* von Copiapo. — 2. *Stephanit* von Cornwall. — 3. *Polybasit* von Mexico.

	S	As	Sb	Ag	Cu	Fe	Summe	D.
1.	16,02	Spur	15,22	68,65	Spur	—	99,89	6,26
2.	15,95	—	15,86	68,21	—	Spur	100,02	6,24
3.	15,43	0,50	10,64	68,39	5,13	—	100,09	6,33.

(MMag. **9**. 9—15. 1/7. [14/1.*] London. British Mus. Nies.

J. L. Hoskyns-Abrahall, *Ein Besuch des Doppelspatbruches in Island.* Der Bruch bildet eine etwa 11 zu 4,5 zu 9 m grofse Höhle in einem stark zersetzten Dolerit, welcher zusammen mit Phonolith die stark abfallenden Gehänge des Reydhartjördhr, eines Fjord an der Ostküste Islands bildet. Der Hohlraum ist durch den Abbau entstanden u. liefert nur an den Säumen gegen das umgebende Gestein noch gute Krystalle. Im Gegensatz zu Labonne. (C **88**. 187) hält der Vf. das Vorkommen für so ziemlich erschöpft, da auch die von Labonne als versprechend bezeichneten Schnüre im Nachbargestein nur sehr dünn befunden wurden, sich auch das noch zu sammelnde Material durch Sprünge in der Richtung der Spaltungs- und Gleitfläche als nur halb durchsichtig u. für optische Zwecke unbrauchbar erwies. (MMag. **9**. 178—81. 1/11. [18/3.*] London.) Nies.

H. A. Miers, *Über Sanguinit, ein neues Mineral, u. über Krennerit. Mit einem Holzschnitte.* 1. *Sanguinit.* Das Mineral fand sich mit Proustit auf Silberglanz von Chañarcillo in kleinen, meist gebogenen Blättchen, die optisch einaxig sind u. vermutlich dem hexagonalen System (holoedrisch oder rhomboedrisch) angehören. Die von G. T. Prior ausgeführte qualitative Analyse wies auf ein Schwefelarsensilber hin, das aber nach dem krystallographischen Typus von dem Proustit, mit dem es gleichzeitig vorkommt, verschieden ist. An einem anderen Stück desselben Fundortes fanden sich der Farbe nach vom Sanguinit verschiedene, zudem optisch zweiaxige Krystallblättchen, welche der Vf. für ein Schwefelantimonsilber zu halten geneigt ist.

2. *Krennerit.* Kontrollmessungen an einem in Abbildung der Arbeit beigegebenen Krystall lieferten sechs neue Formen u. das Axenverhältnis $\breve{a} : \breve{b} : c = 1{,}0651 : 1 : 0{,}5388$ (oder nach der in Deutschland gebräuchlichen Bezeichnung: $\breve{a} : \bar{b} : c = 0{,}9389 : 1 : 0{,}5059$. Der Ref.) (MMag. **9**. 182—86. 1/11. [18/3.*] London.) Nies.

C. A. Mac Mahon, *Notiz über einen Pseudojade (Bowenit) aus Afghanistan.* Der in Persien *sang-i-yashm* genannte u. mannigfach verarbeitete Stein wird nach den Resultaten der von G. T. Prior ausgeführten Analyse u. der Unterss. u. Mk. für einen „harten Serpentin" (Härte = 5) erklärt u. mit dem Bowenit von Smithfield identifiziert. Die dünnen Fasern, aus denen das Mineral besteht, sind doppeltbrechend u. senkrecht zu Flächen angeordnet, welche als Spaltungsflächen des ursprünglichen Mutterminerales (Augit oder Olivin) gedeutet werden. Es würde sich nach der Ansicht des Vfs. um eine krystallinische Varietät des Serpentins handeln.

1. Analyse des beschriebenen Minerales. — 2. Zus. des Serpentins.

	SiO_2	MgO	Al_2O_3	FeO	CaO	H_2O	Summe	D.
1. (gef.)	44,73	42,64	0,32	0,33	Spur	12,21	100,23	2,59
2. (ber.)	43,48	43,48	—	—	—	13,04	100	2,5—2,7.

(MMag. **9**. 187—91. 1/11. [20/5.*] London.) Nies.

J. W. Judd, *Über die Bezüge zwischen Gleitflächen u. Lösungsflächen am Augit.* In Ausnutzung eigener, früherer sowohl, wie neuer Beobachtungen (am Augit von Mingary Castle, Ardnamurchan u. Insel Tiree) u. unter Beiziehung der von HAWES, MÜGGE, OSANN u. VAN WERVEKE veröffentlichten Unterss. stellt der Vf. für die Augite den Unterschied zwischen den ursprünglichen Spaltungsflächen u. den sekundär durch Druck entstandenen Gleitflächen fest. Unter den Lösungsflächen, d. h. den Flächen des geringsten Widerstandes gegen chemische Umwandlung, ist unter normalen Verhältnissen das Orthopinakoid die ausgesprochendste; ihr folgt das Klinopinakoid, dieser die Basis. Wenn aber vor dem Beginn der chemischen Aktion durch Druck Gleitflächen, z. B. nach der Basis entstanden sind, so sind diese stets auch „Lösungsflächen" in hervorragendem Grade. Eine Abhängigkeit der Verschiedenheit der Gleitflächen von der Verschiedenheit in chemischer Beziehung wird hiernach geleugnet und dieser Satz durch den Vergleich von sehr different zusammengesetzten Augiten, die sämtlich Gleitflächen nach der Basis besitzen, bewiesen. Ebensowenig würde das Vorkommen von Gleitflächen nach dem Orthopinakoide für eine chemisch besondere Diallagsubstanz charakteristisch sein. (MMag. **9**. 192—96. 1/11. [20/5.] London.) NIES.

A. de Gramont, *Darstellung des Boracits auf nassem Wege.* Diese wurde schon früher (C. **90**. II. 322) kurz beschrieben. Der dabei entstehende krystallinische Sand erwies sich u. Mk. als aus Tetraedern, Pyramidentetraedern u. Oktaedern bestehend. Die etwas doppeltbrechenden Krystalle haben die Zus. des Boracits.

1. Kunstprod. — 2. Natürlicher Boracit.

	B_2O_3	MgO	Mg	Cl	Summe	D.
1.	63,86[1]	27,26	2,60	7,71	101,43	2,89
2.	63,33	27,03	2,73	7,91	101,00	2,83—2,98.

[1] Berechnet.

Gleichgestaltete, aber weniger durchsichtige Krystalle wurden bei Anwendung von Magnesiumsulfat, Natriumborat u. Chlormagnesium erhalten. Wurde bei dem früher geschilderten Prozesse die Temperatur nur auf 200—240° gesteigert, so entstanden pseudohexagonale, vermutlich rhombische Krystalle, deren Identität mit Boracit wegen zu geringer Menge sich nicht konstatieren liefs. (BMfr. **13**. 252—55. 21/9. [10/7.] Paris. FRIEDEL'sches Lab.) NIES.

P. E. Browning, *Analyse des Rhodochrosit (Manganspat) von Franklin, New Jersey.* Der Unters. unterlag ein in rosenroten, mit Franklinit u. Willemit innig gemengten Spaltungsstücken auftretender Manganspat.

1. Analyse. — 2. Dieselbe nach Abzug des beigemengten Willemit. — 3. Berechnung der einzelnen Carbonate.

	MnO	CaO	ZnO	MgO	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CO_2	Summe	D.
1.	45,02	11,28	2,32	1,76	0,22	0,16	0,32	38,94	100,02	3,47
2.	45,55	11,41	1,48	1,78	0,22	0,16	—	39,40	100	—

	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$ZnCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	Fe_2O_3	Summe
3.	73,78	20,37	2,28	3,74	0,35	0,16	100,68.

Diese Zahlen führen zu dem Verhältnisse: Mn : Ca : Mg = 6,4 : 2 : 0,44. (Sil. [3.] **40**. 375—76. 1/11. [Juli] New-Haven. Kent Lab. d. Yale Univ.) NIES.

W. F. Hillebrand, *Über das Vorkommen von Stickstoff in Uranpecherzen und über deren Zusammensetzung im allgemeinen. Vorläufige Mitteilung.* Das merkwürdigste unter den Resultaten der unten gegebenen Analysen ist natürlich das Vorkommen von Stickstoff bis zu mehr als 2,5% in einem Mineral, das als ursprüngliches, der Erdkruste angehöriges betrachtet werden darf. Das Gas entwickelt sich

bei Behandlung mit einer nicht oxydierenden anorganischen Säure u. bei Schmelzung mit Alkalicarbonat im Kohlensäurestrom. Die Art der Bindung des Stickstoffes ist unbekannt und um so rätselhafter, als durch H_2SO_4 oder Schmelzung mit Alkalicarbonaten nach vorhergegangener Erhitzung an der Luft kein N erhalten werden konnte. Wägt man vor u. nach einer solchen Erhitzung, so zeigt sich unter Berücksichtigung des Verlustes an W. u. der Oxydation von UO_2, daſs kein Stickstoff verloren ging, daſs derselbe also die Art der Bindung verändert haben muſs. Die Menge von N scheint in einer Relation zu derjenigen von UO_3 zu stehen. In den Uranpecherzen von Przibram, Joachimsthal u. Johanngeorgenstadt sind nur Spuren von N enthalten, auch fehlen diesen Vorkommnissen Zirkonerde, Thorerde u. die übrigen seltenen Erden. Auf den Nachweis der Identität des Gases mit N wurde die gröſste Sorgfalt verwendet u. der Beweis derselben nach den verschiedensten Methoden erbracht. Die Fällung eines Urteiles über die Zusammensetzung der Uranpecherze u. der verwandten Spezies wird als verfrüht bezeichnet u. ist weiteren Unterss. zu überlassen; jedenfalls handelt sich bei im allgemeinen übereinstimmenden Bestandteilen um Variationen innerhalb weiter Grenzen. Dabei wird die Unhaltbarkeit der für die Zirkonerde, Thorerde und Yttererde enthaltenden amerikanischen und norwegischen Uranpecherze (denen auch Bröggerit, Cleveït und Nivenit beizuzählen ist) bisher aufgestellten Formeln bewiesen. Die der Arbeit beigegebenen Analysen beziehen sich auf:

A. Nordamerikanische Uranpecherze: 1.—5. Glastonbury; 6.—8. Branchville; 9. Colorado; 10. u. 11. Nordkarolina.

B. Norwegische Uranpecherze: 12. Anneröd; 13. u. 14. Elvestad; 15. Skrastorp; 16. Huggenäskilen; 17. u. 18. Arendal.

Von allen Proben ist Nr. 6 die reinste u. am besten krystallisierte; Nr. 9 ist, wie alle Vorkommnisse von Colorado, nicht krystallisiert u. enthält am wenigsten PbO; Nordkarolina (Nr. 10 u. 11) liefert kein ganz frisches Material; Nr. 10 ist das relativ reinste; Nr. 11 wurde erst zur Entfernung der gelben Oxydationsprodd. mit verd. Salzsäure behandelt; Nr. 12 ist BLOMSTRAND's *Bröggerit*; Nr. 13 stammt vermutlich von LORENZEN's Originalmaterial; Nr. 14, 15 u. 16 endlich waren als *Cleveït* bezeichnet.

	UO_3	UO_2	ZrO_2?	ThO_2	CeO_2	La_2O_3[1]	Y_2O_3[2]	Fe_2O_3	PbO	ZnO	FeO	MnO
1.	22,08	59,13	—		9,57			1,21	3,14	—	—	—
2.	23,35	58,01	—	9,78			0,46	0,33	3,24	—	—	—
3.	22,22	59,31	—		10,31			0,67	3,07	—	—	—
4.	26,48	57,43	—	9,79	0,25	0,13	0,20	0,40	3,26	—	—	Spur
5.	23,03	59,93	—		11,10			0,29	3,08	—	—	—
6.	13,27	72,25	—	7,20		—	—	0,11	4,35	—	—	0,10
7.	21,54	64,72	0,33	6,93	—	—	—	0,28	4,34	—	—	0,07
8.	14,00	70,99	6,52		—	—	—	0,27	4,35	—	—	?
9.	25,26	58,51	7,59	—	0,22	—	—	—	0,70	0,44	0,32	0,16
10.	50,83	39,31	—	2,78	0,26	0,50	0,20	Spur	4,20	—	—	—
11.	44,11	46,56	—		3,04			—	4,53	—	—	—
12.	30,63	46,13	0,06	6,00	0,18	0,27	1,11	0,25	9,04	—	—	—
13.	25,36	50,74	0,08	8,48	0,21	0,26	1,10	0,21	10,06	—	—	0,06
14.	22,04	43,03			8,43			0,30	8,58	—	—	—
15.	32,00	43,88	—	8,98	0,17	0,36	0,97	0,09	9,46	—	—	—

[1] Und Di_2O_3. — [2] Und Er_2O_3.

	UO_2	UO_3	ZrO_2?	ThO_2	CeO_2	La_2O_3	Y_2O_3	Fe_2O_3	PbO	ZnO	FeO	MnO
16.	35,54	43,38	—	6,63	0,20	0,23	1,03	0,32	9,44	—	—	—
17.	41,71	24,18		3,66			9,76	0,03	10,54	—	—	—
18.	26,80	44,18	—	4,15	—	0,67	9,05	0,24	10,95	—	—	—

	CaO	MgO	Alk.	H_2O	N	SiO_2	P_2O_5	As_2O_5	F	Unl.	Summe	D.
1.	0,08	—	—	0,97	n. bst.	1,06	—	—	—	0,85	99,95[1]	9,139
2.	—	—	—	n. bestimmt		—	—	—	—	1,74	96,91	9,051
3.		nicht bestimmt				0,25	—	—	—	0,42	96,25	—
4.	0,08	—	—	0,61	n. bst.	0,16	—	—	—	0,70	99,49	9,587
5.	0,11	—	—	0,43	2,41	0,16	0,02	—	0,04	0,89	101,49	9,622
6.	0,18	—	—	0,68	n. bst.	0,03	—	—	—	0,04	98,21	9,733
7.	0,22	—	—	0,67	n. bst.	0,13	—	—	—	0,14	99,37	9,560
8.	0,30	0,15		0,68	2,63	0,20	—	—	—	1,40	101,49	9,348
9.	0,84	—		1,96	0,15	2,79	0,22	0,43	—	—	99,95[2]	8,068
10.	0,85	0,30		1,21	0,37	0,08	?	—	—	0,10	100,99	9,086
11.	0,23	0,25		n. bestimmt		0,13	—	—	—	0,06	98,91	9,492
12.	0,37	Spur		0,74	1,17	0,22	0,02	—	—	4,42	100,61	8,893
13.	0,77	Spur		0,73	1,28	0,38	0,04	—	—	0,45	100,21	9,145
14.	0,37	0,13		0,74	1,08	0,29	Spur	—	—	15,45	100,44	8,320
15.	0,36	Spur		0,77	1,03	0,53	?	—	—	1,54	100,14	8,966
16.	0,41	0,13		0,79	1,08	0,49	Spur	0,42	—	0,42	100,09	8,930
17.	1,06	0,10	0,23	1,23	n. bst.	0,90	—	—	—	1,10	94,50[3]	7,500
18.	0,61	0,04	0,15	n. bst.	1,24	0,50	Spur	—	—	1,19	99,77	—

[1] Einschliefslich 0,96% Nb_2O_5. — [2] Einschliefslich 0,12% Kupferkies, 0,24% Eisenkies u. Spuren von Titansäure. — [3] Das Defizit ist vermutlich hauptsächlich Kohlensäure.

(Sil. [3.] **40**. 384—94. 1/11. [30/6.] Washington. Lab. der geol. Landesunters. d. Ver. Staaten.) NIES.

S. L. Penfield, *Anthophyllit von Franklin, Macon County, Nordkarolina.* Das einer Korundgrube entstammende Mineral, welches, erstmalig für Nordamerika, sicher als Anthophyllit bestimmt werden konnte, bildet einige Zentimeter lange u. bis 5 mm breite, durchsichtige Krystalle von hell nelkenbrauner Farbe u. ist einem Pennin eingelagert, aus welchem es sich leicht u. rein loslösen läfst. Demungeachtet sind definierbare Endflächen nicht entwickelt u. die krystallographische Unters. mufste sich auf Prisma u. Brachypinakoid beschränken. Die zwei besten Messungen ergaben für 110 : 110 = 125° 37′ u. 125° 38′. Die Ebene der optischen Axen liegt, wie bei allen Anthophylliten, im Brachypinakoid; 2V wurde für Rot = 90° 4′, für Gelb = 88° 46′, für Grün = 87° 28′ gefunden. Die Doppelbrechung ist für Grün u. Gelb negativ mit der Brachydiagonale als spitzer Bisektrix, für rot positiv mit der Vertikale als solcher. Die Analyse führt unter der Annahme von R^{II} = Mg + Fe + H_2 zu Si : R = 0,996 : 0,963, wobei sich die Zurechnung von H_2 teils durch die hohe Temperatur, bei welcher das W. erst ausgetrieben wird, teils durch den Umstand motiviert, dafs die heftig geglühte Substanz das Verhältnis $Si : R^{II}$ = 0,966 : 0,870 statt 1 : 1 ergab.

SiO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O[1]	Al_2O_3	H_2O[2]	Summe	D
57,98	10,39	0,31	28,69	0,20	1,67	0,63	0,12	99,99	3,093.

[1] Bei Rotglut. [2] Bei 100°.

(Sil. [3.] **40**. 394—97. 1/11. [Mai.] New-Haven. Min. Lab. d. Sheffield Scient. School.) NIES.

F. W. Mar, *Über den sogen. Perowskit von Magnet Cove, Arkansas.* Durch die unten reproduzierte Analyse wird bewiesen, daſs es sich auch bei diesem Vorkommen nicht um Perowskit, sondern um das von KNOP nach Unterss. (1877) der Kaiserstuhler Varietät *Dysanalyt* genannte Mineral, handelt:

CaO	MgO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Y_2O_3[1]	Ce_2O_3[2]	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	SiO_2	Summe	D.
33,22	0,74	0,73	5,66	5,42	0,10	4,38	5,08	44,12	0,08	99,53	4,18.

[1] Sowie Er_2O_3 u. sog. Terbiumoxyd. [2] Sowie La_2O_3 u. Di_2O_3.

(Sil. [3.] **40**. 403—5. 1/11. [Juli.] New-Haven. Kent. Lab. d. Yale-Univ.) NIES.

F. M. Endlich, *Polybasit von Colorado.* Die Identität des mit Pyrargyrit in den Hohlräumen eines Gangquarzes auf der Yankee-Boy-Grube, Ouray County, vorkommenden Minerales mit Polybasit wurde von ENDLICH durch eine qualitative Analyse, von S. L. PENFIELD durch die krystallographische Unters. nachgewiesen. (Sil. [3.] **40**. 424. 1/11.) NIES.

P. I. Ploner, *Über die Krystallformen des Apophyllits der Seisseralpe.* Die Schwankungen, welche für das Axenverhältnis des Apophyllits beobachtet worden sind, führt der Vf. zunächst für die Krystalle von der Seisseralpe auf das vikariierende Vorkommen einer groſsen Anzahl von Vizinalflächen zurück, wobei die Variabilität noch durch das unvollzählige Auftreten der zu einer Form gehörenden Flächen vermehrt wird. Den bisher von dem genannten Fundorte beobachteten 12 Formen stellt er, abgesehen von Basis u. Prisma zweiter Ordnung, 30 Protopyramiden, 34 Deuteropyramiden u. 21 Ditetragonalpyramiden entgegen, für welche die Winkelwerte in einer Tabelle vereinigt sind. Sie alle sind beziehbar auf ein Axenverhältnis $a:c = 1:1{,}2515$, welches einem Polkantenwinkel von 76° 0′ u. einem Basiskantenwinkel von 58° 56′ an der Pyramide entspricht. (ZKr. **18**. 337—54. 11/11. Innsbruck. Min. petrogr. Inst. d. Univ.) NIES.

H. Baumhauer, *Über Zwillinge des Kryoliths. Mit drei Holzschnitten.* An dem nach der Natur der Ätzfiguren als monoklin gedeuteten Kryolith wird eine Verwachsung beschrieben, welche sich bei Ausdeutung derselben als Hemitropie dem Gesetze unterordnet: „Zwillingsebene ist keine mögliche Krystallfläche, sondern eine zur Kante 001 : 110 senkrecht stehende Fläche; Zwillingsaxe die genannte Kante.“ Beigefügt ist eine Übersicht der bei holoedrischen Krystallen des monoklinen Krystallsystemes bekannten Hemitropien. (ZKr. **18**. 355—60. 11/11. Lüdinghausen.) NIES.

G. Flink, *Über Pinakiolith und Trimerit, zwei neue Mineralien aus den Mangangruben Schwedens. Mit einer Tafel.*

W. C. Brögger, *Über die morphotropischen Beziehungen des Pinakioliths und des Trimerits zu verwandten Mineralien.* 1. *Pinakiolith von Långbanshyttan in Wärmland.* Das Mineral kommt mit Hausmannit, Tephroit, Manganophyll, Berzeliit etc. in Dolomit vor u. bildet höchstens 6 zu 3 zu 1 mm groſse Tafeln, welche als rhombische Brachypinakoide gedeutet werden. Obgleich nun auſserdem von meſsbaren Flächen nur noch diejenigen einer als 310 gedeuteten Form auftreten, so läſst sich doch das Axensystem zu $0{,}83385 : 1 : 0{,}58807$ berechnen, weil Zwillinge vorkommen, für welche als Zwillingsebene das Brachydoma angenommen wird. Soweit die geringe Durchsichtigkeit die optische Unters. gestattet, fällt die spitze negative Bisektrix mit der Makrodiagonale zusammen. Da das Mineral durch verd. Salzsäure nicht angreifbar ist, so wurde diese zur Lostrennung vom Dolomit gewählt; dabei wird aber der nicht ganz entfernbare Tephroit zers., weswegen von der Analyse (A.) die Kieselsäure u. das W. zum Abzug kam (B.), welche Werte dann auf die Formel $R_4^{II}B_2Mn_2O_{10}$ (C.) beziehbar sind, in welcher $R^{II} = Mg : Mn = 3:1$ angenommen wird:

	B_2O_3	MgO	Mn_2O_3	MnO	Fe_2O_4	CaO	PbO	SiO_2	H_2O	Summe	D.20°
A.	15,65	28,58	49,39		2,07	1,09	0,76	1,21	0,47	99,22	3,881
B.	16,05	29,30	50,63		2,12	1,12	0,78	—	—	100	—
C.	16,71	28,64	37,71	16,94	—	—	—	—	—	100	—

2. *Trimerit von der Harstigsgrube in Wärmland.* Das äufserst seltene Mineral, zuerst für Friedelit gehalten, bildet bis 12 zu 8 mm grofse Krystalle, welche, hexagonal gedeutet, auf a : c = 1 : 0,94235 bezogen werden können u. dann von 0001, $10\bar{1}0$, $11\bar{2}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$ u. $21\bar{3}2$ gebildet werden. Da aber die chem. Unters. die Zugehörigkeit zur Phenakitgruppe nachweist, wird einer Aufstellung der Vorzug gegeben, wobei a : c = 1 : 0,7233, u. die Symbole zum Teil sehr kompliziert werden, namentlich das letztgenannte = 12.3. 15.8. Die von W. C. Brögger ausgeführte optische Unters. ergiebt nun aber kräftige Doppelbrechung, so dafs die Krystalle als trikline mit a : b : c = 0,57735 : 1 : 0,54248; bc = ac = ab = 90° gedeutet werden müssen. Für die optischen Elemente wurden gefunden $2H_a = 101°12'$, $2H_o = 120°1'$ u. $2V = 83°29'$, sämtliche Werte nur für Na bestimmt, da sich die Dispersion so äufserst gering herausstellte, dafs für Li u. Tl fast genau dieselben Zahlen resultierten. Parallelunterss. am Phenakit u. Willemit bewiesen, dafs das erstere Mineral absolut isotrop ist, während sich beim Willemit in den um einen isotropen Kern gruppierten Randflächen Spuren von doppelter Brechung einstellen, welche aber Brögger als sekundäre Erscheinung zu deuten geneigt ist. Die Krystalle sind auf einem Gemenge von Magneteisen, Augit u. Granat aufgewachsen u. von Kalkspat umgeben u. durchdrungen, so dafs sie nach der Behandlung mit Salzsäure trotz der Unangreifbarkeit der eigentlichen Substanz ein zerfressenes Ansehen erhalten. Die Analyse ergiebt die Werte unter A, der Formel $MnBeSiO_4$ (B.) gut entsprechend.

	SiO_2	BeO	MnO	FeO	CaO	MgO	Summe	D.
A.	39,77	17,08	26,86	3,87	12,44	0,61	100,63	3,474
B.	39,85	16,80	26,61	3,83	12,31	0,60	100	—

Brögger's Resultate aus seiner, Flink's Abhandlung direkt folgenden Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen, dafs die in der folgenden Tabelle aufgeführten Silikate, $R_2^{II}Si^{IV}O_4$, u. analogen Aluminate, Ferrate, Manganate u. Borate, $R^{II}X_2^{III}O_4$, eine morphotrope Reihe bilden, welche dadurch ausgezeichnet ist, dafs alle Glieder eine Flächenzone mit annähernden oder genauen Werten von 60° zur Entwickelung bringen. Diese Zone ist bei der Wahl der Stellung als Vertikalzone genommen worden.

I. Rhombische Glieder:

1. Diaspor-Gruppe:

Chrysoberyll	$BeAl_2O_4$	0,5800 : 1 : 0,4700
Diaspor	$H_2Al_2O_4$	0,6038 : 1 : 0,4686
Göthit	$H_2Fe_2O_4$	0,6008 : 1 : 0,4582
Manganit	$H_2Mn_2O_4$	0,5447 : 1 : 0,4220.

2. Pinakiolith-Gruppe:

Ludwigit	$(Mg_2O).(FeB)O_4$	? : 1 : 0,494 (?)
Pinakiolith	$(Mg_2O).(MnB)O_4$	0,5881 : 1 : 0,4169.

3. Olivin-Gruppe:

Monticellit	Ca_2SiO_4	0,5757 : 1 : 0,4337
Fayalit	Fe_2SiO_4	0,5793 : 1 : 0,4584
Forsterit	Mg_2SiO_4	0,5857 : 1 : 0,4648
Tephroit	Mn_2SiO_4	0,5914 : 1 : 0,4621.

II. Pseudohexagonales Übergangsglied:

Trimerit	$(Mn.Be)SiO_4$	0,57735 : 1 : 0,5425
		bc = ae = ab = 90°.

III. Hexagonale Glieder (auf orthohexagonale Axen berechnet):

Phenakit-Gruppe:

Phenakit	Be_2SiO_4	0,57735 : 1 : 0,4406
Willemit	Zn_2SiO_4	0,57735 : 1 : 0,4465
Dioptas	$(H_2.Cu)SiO_4$	0,57735 : 1 : 0,3520.

(ZKr. **18**. 361—76 u. 377—85. 11/11. Stockholm.) NIES.

J. F. Williams, *Manganopektolith, ein neues, dem Pektolith ähnliches Mineral von Magnet Cove, Arkansas.* Die etwa 20 zu 10 zu 6 mm grofsen Krystalle, welche mit Thomsonit als Zersetzungsprod. eines Eläolithsyenits vorkommen, lassen sich, da sie ausschliefslich von den drei Flächenpaaren u. dem Orthodoma $\bar{2}01$ begrenzt sind, nur auf a : b = 1,0731 : 1 berechnen. Sie ergaben bei der optischen Unters. grofse Übereinstimmung mit den Eigenschaften des Pektoliths, wie ja auch die chemische Analyse auf enge Verwandtschaft mit diesem Mineral hinweist. Es ist derselben (A.), nach Abzug von 1,87% $CaCO_3$ als Verunreinigung (B.), unter C. die Berechnung der Formel $R_2^{II}NaHSi_3O_9$, worin R^{II} = Ca : Mn = 9 : 1, sowie derjenigen des Pektoliths (D.) beigefügt:

	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MnO	Na_2O	H_2O	CO_2	Summe	D.
A.	53,03	0,10	30,28	4,25	8,99	2,43	0,82	99,90	2,845
B.	54,10	0,10	29,82	4,34	9,16	2,48	—	100	—
C.	53,75	—	30,08	4,23	9,25	2,69	—	100	—
D.	54,22	—	33,74	—	9,33	2,71	—	100	—

(ZKr. **18**. 386—89. 11/11. Worcester. Mass. Petrogr. Lab. d. Clark-Univ.) NIES.

B. K. Emerson, *Eine Beschreibung der sogen. Bernardston-Schichten, metamorphischer Gesteine des oberen Devon. Mit 5 Holzschnitten (Kartenskizzen und Profilen).* Die metamorphischen Gesteine bilden einen Wechsel von Glimmerschiefer u. Hornblendeschiefer, unterteuft von Quarzkonglomerat, Thonschiefer u. als ältestem Gliede, einem Kalkglimmerschiefer. Der untersten Schichtenfolge des Hornblendeschiefers ist ein grobkörniger krystallinischer Kalkstein eingelagert, welcher reich an Versteinerungen (Korallen u. Crinoiden) ist, wie namentlich bei der Verwitterung, aber auch im Dünnschliffe erkannt wird. Vom Hangenden ist der Kalkstein durch eine Schicht Magneteisen getrennt, welches stellenweise in ein aus Hornblende, Biotit, Chlorit mit etwas Eisenkies, Magneteisen u. Roteisenstein bestehendes Gestein übergeht, in welchem auch ein äufserlich dem Serpentin ähnliches Mineral vorkommt, das sich aber als frei von Mg erwies. Der *Kalkstein* ist vom Vf., das *serpentinartige Mineral* von G. H. COREY analysiert, während die Arbeit im übrigen wesentlich stratigraphischen Inhaltes ist:

	$CaCO_3$	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Summe
A.	98,38	1,00	0,62	—	100
B.	—	42,56	44,25	13,11	99,92.

(Sil. [3.] **40**. 263—75 u. 362—74. 1/10. u. 1/11.) NIES.

L. Fletcher, *Das Meteoreisen von Tuscon.* Ein eingehendes Quellenstudium, sowie die Unters. der in der Londoner Sammlung liegenden Fragmente ergeben in Bezug auf das viel umstrittene Eisen folgende Resultate: Die beiden Massen, von denen das eine von eigentümlich ringförmiger Gestalt jetzt in Washington, das andere, plattenförmige, in Francisco ist, stammen aus Tuscon, Pima-County, Arizona, wo sie seit sehr langer Zeit als Schmiedeambose dienten. Ihr Fundort ist höchst wahrscheinlich der Pafs Los Muchachos zwischen Tuscon u. Tubac; die Angabe, dafs

sich an genannter Stelle noch mehr Eisenmassen vorfinden sollen, ist nicht weiter kontrollierbar. Die Behauptung, dafs die beiden Massen sehr verschiedenartig seien, ist irrig u. die Differenz auf die eigentümliche Beschaffenheit des Eisens zurückzuführen. Es besteht nämlich aus einem Gemenge von Eisen mit tausenden von mikroskopisch kleinen, nur selten millimetergrofsen Silikatpartien, auf deren ungleichmäfsige Verteilung sich, wie rechnerisch bewiesen wird, die Differenzen in den von SMITH, GENTH u. BRUSH ausgeführten Analysen zurückführen lassen. Nimmt man nämlich die Zus. des Nickeleisens zu 89,89% Fe, 9,58% Nickel, 0,49% Co u. 0,04% Cu, die des Schreibersits zu 55,53% Fe, 29,09% Ni u. 15,38% P, die des Chromeisens zu 32,11% FeO u. 67,89% Cr_2O_3 an, u. führt man endlich für das Silikat die Werte:

FeO	MgO	CaO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	SiO_2
24,07	27,37	8,67	Spur	2,15	1,26	36,48

ein, so lassen sich die Analysen, wie folgt, berechnen:

	SMITH	GENTH	BRUSH
Nickeleisen	90,64	90,03	86,24
Olivin	8,29	8,60	10,05
Schreibersit	0,77	0,64	3,18
Chromeisen	0,30	0,73	0,53.

(MMag. **9**. 16—36. 1/7. [18/3.*] London.) NIES.

L. Fletcher, *Über die mexikanischen Meteoreisenmassen mit speziellem Bezug auf Meteoritenfälle, welche ihr Material über einen grofsen Raum ausgebreitet haben sollen. Mit zwei Tafeln (Karten über die Territorien der Meteoriten in Mexiko).* Im Anschlusse an die Untersuchungen, welche sich auf die Meteoreisenmassen der Wüste Atacama bezogen (C. **90**. I. 346), wird die gesamte Litteratur, soweit sie die Meteoriten von Mexiko betrifft, einer eingehenden Prüfung unterworfen. Auch hier stellt es sich heraus, dafs die Annahme, es hätten einzelne starke Regen von Meteoreisen ihr Material über eine grofse Fläche ausgebreitet, nicht haltbar ist, dafs es sich vielmehr um vereinzelte Fälle handelt, deren Prodd. nur bei der Gunst der klimatischen Verhältnisse, selbst wenn ihre Fallzeit weit zurückliegt, intakt erhalten blieben. Auch Verschleppung wird für viele Fälle als Ursache des jetzt getrennten Auffindens der Eisenmassen wahrscheinlich gemacht. Da auch konstatiert wird, dafs die Angabe über ein grofses, an Meteoriten reiches Gebiet in Innerafrika nur auf schwachen Füfsen steht, wie auch in der früheren Arbeit nachgewiesen wurde, dafs es sich in der Wüste Atacama nicht um gröfsere Regen von Meteoreisenmassen handeln kann, so wird die Annahme der Existenz solcher massenhaften Ausstreuung über gröfsere Flächenräume überhaupt hinfällig. Jeder einzelne Fund wird genau geprüft, u. so gestaltet sich die Arbeit zu einer überaus wichtigen Revision aller Angaben über die mexikanischen Eisen. Über den reichen Inhalt des Aufsatzes giebt ein beigegebenes Ortsregister u. die Eintragung der Fundstellen in die Karten willkommenen Aufschlufs. Wir können hier nur noch die Notiz anfügen, dafs es sich fast ausschliefslich um früher gefallenes Eisen handelt, denn es ist in historischen Zeiten nur einmal, am 27/11. 1885, zu Mazapil, Staat Zacatexas, ein 4 kg schweres Eisen gefallen; die übrigen, aus unserem Jahrhundert bekannten sechs Fälle (Hacienda de Bocas, Staat San Luis Potosi am 14/11. 1804; Loma de la Cosina, Staat Guanajunato im Jan. 1844; Hacienda d'Avilez, Staat Durango im Juni 1865; Irapuato, Staat Guanajunato am 11/6. 1878; Tomatlan, Staat Jalisco am 17/9. 1879; Pacula, Staat Hidalgo am 18/6. 1881) lieferten sämtlich steiniges Material. (MMag. **9**. 91—178. 1/11. [20.5.*] London.) NIES.

G. Trottarelli, *Analyse des Meteoriten von Collescipoli.* Der Meteorit fiel am 3. Februar 1890 als glühende M. mit langem Lichtstreifen u. starker Explosion und grub sich ca. $^1/_2$ Meter in den sandig-thonigen, an Kalk, Eisen u. organischer Substanz reichen Boden. Wenige Minuten nach dem Falle wurde der Stein, an der Oberfläche noch warm, von Herbeilaufenden aus der Erde gezogen und in Stücke gebrochen. Man erzählt, daſs der Meteorit die Gestalt einer Schildkröte gehabt haben soll. Die Rinde war verglast, ungleichmäſsig dünn, von dunkler Farbe. In dem inneren, dichten Kerne waren zahlreiche, kleine, glänzende Teilchen von Eisen, Nickeleisen, Magneteisen u. schwarze Körnchen von Chromeisen u. Schwefeleisen verteilt. Das D. des gepulverten Meteoriten war 5,313, während das D. des Steins in Masse zu 3,71 gefunden wurde. Bei der Behandlung des Pulvers mit W. gingen 0,129% in Lsg., unter den gelösten Stoffen wurden Natron, Kali, Magnesia, Schwefelsäure und Chlor nachgewiesen. Bei der weiteren Behandlung des in W. unl. Rückstandes mit HCl entwickelte sich H_2S, ob auch CO_2, konnte nicht entschieden werden. Die in Lsg. gehende Substanzenmenge machte 33,858% aus, so daſs der in W. u. HCl unl. Teil 66.018% beträgt. In dem in HCl l. Teil fanden sich 0,297% SiO_2. Der in HCl unl. Teil wurde dann mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, trotzdem blieb nach der üblichen Behandlung der Schmelze noch ein unl. Rückstand, welcher weder mit Natriumcarbonat u. Salpeter, noch mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen werden konnte, aber mit Königswasser in Lsg. ging. Seine sämtlichen analytischen Resultate faſst Vf. in folgender Tabelle zusammen:

Flüchtige Substanzen	2,1000	Mangan	1,0060
Natron	10,3860	Eisen	40,9832
Kieselsäure	31,0570	Chrom	0,5616
Kalk	0,1169	Nickel	1,5440
Thonerde	0,9304	Kobalt	Spur
Magnesia	0,0186	Schwefel	7,6790.
Palladium	0,7745		

Daneben noch Phosphor in erheblichen Mengen u. Spuren von Blei, Antimon, Zinn, Kali, Lithion, Schwefelsäure, Chlor. Die Summe der bestimmten Bestandteile ergiebt 97,1572, der Rest oder 2,8428% besteht aus Sauerstoff, mit dem Eisen verbunden und aus Verlust. Benzol zog aus der Substanz des Meteoriten 0,56% eines KW-stoffes. aus, von gelblich weiſser Farbe, unl. in W., l. in Ä., schmelzbar. Die geringe Menge machte weitere Unters. desselben unmöglich. (Gz. **20**. 611—15. 1/10. Terni. Techn. Inst.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

C. Lüdeking, *Die Analyse der Barytgruppe.* Die gewöhnlich gebräuchliche Methode der Unters. des Nd. der Barytgruppe mittels gesättigter Gipslsg. als Reagenz erwies sich als ungenügend. Es kam vor, daſs BaO mit SrO verwechselt wurde, u. daſs kleine Mengen SrO bei Ggw. von viel CaO nicht gefunden werden konnten. Um die Empfindlichkeitsgrenze der alten Methode festzustellen, hat Vf. mit einer Anzahl Mischungen von wechselndem Gehalte an $BaCl_2$, $SrCl_2$ u. $CaCl_2$ Verss. angestellt. Ist nur Ba-Salz zugegen, so zeigt Gipslsg. 0,1% $BaCl_2$ an, K_2CrO_4-Lsg. dagegen noch 0,03% $BaCl_2$. Ggw. gröſserer Mengen von $CaCl_2$ beeinträchtigt die Gipsrk. auf Ba erheblich, so daſs 2% $BaCl_2$ übersehen werden können. Die Verd. der Lsg. scheint die störende Einw. der Ca-Salze zu vermindern. Ist Sr allein vorhanden, so zeigt Gipslsg. noch 0,06% an, Ggw. von Ca-Salzen beeinflussen jedoch die Rk. auf Sr noch weit mehr wie die Ba-Rk., so daſs die Sr-Prüfung mittels Gipslsg. in diesem Falle vollkommen zu verwerfen ist. Bei Ggw. von viel $SrCl_2$ ist nicht möglich, über die

Ggw. oder Abwesenheit kleiner Mengen $BaCl_2$ zu entscheiden, da eine 30%ige Lsg. von $SrCl_2 + 6H_2O$ in der Kälte sofort einen Nd. mit Gipslsg. giebt. Verd. Lsgg. von $SrCl_2$ wirken hindernd auf die Gipsprobe für $BaCl_2$ in derselben Weise wie Ca-Salze. — K_2CrO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ erwiesen sich in allen Fällen der Gipslsg. als Reagens für die Barytgruppe überlegen. Das neue Verf. des Vfs. beruht darauf, dafs in essigsaurer Lsg. Ba, selbst in Ggw. von gröfseren Mengen von Ca u. Sr, durch K_2CrO_4 beim Sd. noch in Spuren gefällt wird. Verwechslung mit Ca oder Sr ist ausgeschlossen. Angewendet werden gesättigte Lsgg. von K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$. Man verfährt wie folgt: Nach Trennung der vorhergehenden Gruppen fällt man die Barytgruppe mittels $(NH_4)_2CO_3$, erhitzt zum Sd. u. filtriert. Den ausgewaschenen Nd. löst man in möglichst wenig Essigsäure u. versetzt einen kleinen Teil der Lsg. mit K_2CrO_4. Entsteht ein Nd., nachdem man, wenn nötig, erhitzt hat, so ist Ba zugegen. Alsdann fällt man den Ba unter Erhitzen aus der ganzen essigsauren Lsg., filtriert den Nd. ab, macht das Filtrat ammoniakalisch u. versetzt wiederum mit $(NH_4)_2CO_3$. Ein etwa entstehender Nd. kann Sr oder Ca enthalten. Man erhitzt, filtriert ab, löst in möglichst wenig HCl u. prüft spektroskopisch auf Sr, das am besten an der blauen Linie zu erkennen ist. Man versetzt hierauf die Lsg. mit überschüssiger H_2SO_4, erhitzt, filtriert den Nd. u. prüft im Filtrat, wie üblich, auf Ca. — Die Ersetzung der spektralanalytischen Prüfung auf Sr konnte weder durch Fällen des Sr mittels K_2CrO_4 in ammoniakalischer Lsg. noch durch fraktioniertes Fällen mit H_2SO_4 geschehen. (ZA. **29**. 556—61.) HEFELMANN.

John W. Langley, *Internationale Vereinbarungen für die Untersuchung von Eisen u. Stahl.* Die von der British Association (**89**. I. 455) eingesetzte Kommission zur Prüfung der Methoden für die Analyse von Eisen u. Stahl hat auch eine Anzahl amerikanischer Chemiker mit der Untersuchung der Normalproben betraut. Dieselben haben, um mehr Material für die Unterss. zu haben, unter Leitung des Vf.'s einen neuen Normalblock herstellen lassen, dessen einer Teil einfach gegossen und dann verteilt wurde, während der andere vorher gehämmert und gebohrt wurde, um auch den Einfluſs der mechanischen Bearbeitung festzustellen. — Die Verbrennung des Kohlenstoff, der durch irgend ein Lösungsmittel aus dem Eisen abgeschieden wurde, im Porzellanrohre in einem Strom reinen Sauerstoffes ergab bei Anwendung des nämlichen Lösungsmittels unter sich und bei der Verbrennung von Zucker mit der Theorie übereinstimmende Zahlen. Enthält der Kohlenstoff Chlor, so ist es nötig, ein Silberblech in das Verbrennungsrohr zu bringen und das Gas vor der Absorption der CO_2 in einer Lsg. von Silbersulfat zu waschen. Auch bei der WEDDING'schen Methode der Verbrennung auf nassem Wege durch Chromschwefelsäure wird aller Kohlenstoff verbrannt. Ist in demselben Chlor enthalten, so ist es notwendig, das Gas in einer reduzierenden Lsg. zu waschen, die in 20 ccm W. 0,2 g Pyrogallussäure, 5,0 g Kaliumoxalat, 3 g Kochsalz u. 0,2 g H_2SO_4 enthält; durch diese Lsg. werden Chlorchromsäureanhydrid oder Chlorsauerstoffverbb., die bei der Oxydation salzsäurehaltigen Kohlenstoffs entstehen, und die durch Kupfersulfat oder durch Lsgg. von Silbersalzen nicht absorbiert werden, reduziert u. die entstehende HCl wird in einer Lsg. von Silbersulfat zurückgehalten, ehe das Gas in die Absorptionsgefäfse für CO_2 tritt. — Von grofser Wichtigkeit ist es, dafs die Abscheidung des Kohlenstoffs durch das Kupferammoniumchlorid sehr verschiedene Resultate, je nach der Reinheit der angewandten Substanz u. der Acidität der Lsg. liefert. Die hierher gehörigen Unterss., die hauptsächlich von CH. B. DUDLEY, Altrona, Pa., angestellt wurden, ergaben, dafs eine kleine Menge HCl, die zu der Lsg. gesetzt wird, immer höhere Zahlen für den Kohlenstoff ergiebt, als bei Anwendung neutraler Lsgg. erhalten wurden; das gilt auch für die meist gereinigten Lsgg. des Doppelsalzes und wird vielleicht dadurch hervorgerufen, dafs in ihnen immer eine kleine Menge Cellulose enthalten ist, welche durch die Säure ausgefällt wird. Bei Anwendung verschiedener Sorten des Doppel-

salzes ergaben sich Schwankungen in dem für denselben Stahl gefundenen Kohlengehalt von 1,016 bis 1,1150; je häufiger das Salz vor der Verwendung umkrystallisiert war, um so niedriger liegen bei gleichem Säuregehalt die Zahlen für den Kohlenstoff. Das Entstehen von Stickstoffsauerstoffverbb. aus dem NH_3 des Doppelsalzes kann keine Fehlerquelle sein, weil das Kupferkaliumdoppelchlorid gleiche Zahlen giebt wie das Ammondoppelsalz. Verluste an Kohlenstoff aus der durch das Doppelsalz abgeschiedenen schwammigen Masse entstehen beim Trocknen unterhalb 100° nicht, wohl aber bei höherer Temperatur.

Die amerikanische Kommission will zunächst noch die Methoden prüfen, bei denen man den Kohlenstoff direkt, ohne vorherige Abscheidung durch das Doppelchlorid bestimmt, und will ferner untersuchen, ob nicht in basischer oder neutraler Lsg. des Doppelsalzes ein Teil des Kohlenstoffs gelöst wird, oder welchen Einfluſs sonst der Säurezusatz ausübt, und weshalb durch Umkrystallisieren des Doppelsalzes die Zahlen für den Kohlenstoff verringert werden. (Transactions of the Am. Inst. of Mining Engineers, Pittsburgh, Oktbr. ChN. **62**. 218—20 u. 227—31.) BODLÄNDER.

J. Arthur Wilson, *Die Alkoholprobe auf reines Ricinusöl.* Reines Ricinusöl löst sich in dem doppelten Volum A. von D. 0,838 bei einer Temp. von 38—43°; sind andere Öle beigemengt, so muſs man die Temp. erheblich steigern, bis alles gelöst ist, und in einzelnen Ölen tritt selbst beim K. nicht vollständige Lsg. ein. (ChN. **62**. 215—16.) BOELÄNDER.

H. Borntträger, *Nachweis des Resorcins und Thymols.* Beide geben mit HNO_3 in der Wärme rote Färbungen. Resorcin färbt sich blutrot, Thymol gelbrot, wenn zu der Lsg., die vorher angesäuert werden muſs, HNO_2, am besten in statu nascendi zugesetzt wird. In wss. Lsg. bleibt die Resorcinlsg. klar, Thymol dagegen zeigt starke, gelbrote Flocken; in alkoh. Lsg. sind beide klar. Bei Thymol tritt gleichzeitig der obstartige Thymolnitritgeruch auf. Zur Entscheidung, ob Thymol oder Resorcin vorliegt, macht man noch folgenden Vers.: Man mischt in einem Reagensglase Nitrit, festen Gips u. $NaHSO_4$ in gleichen Mengen, befeuchtet mit W., setzt die zu unters. Fl. zu u. erwärmt. Bei Ggw. von Thymol wird die Mischung chromrot, bei Resorcin dagegen dunkel chromgrün, während im oberen Teile des Reagensglases fuchsinrote Tropfen sich abscheiden. Die Lsg. muſs sauer bleiben. (ZA. **29**. 572—73. [August.] Bremen.) HEFELMANN.

F. Albin Hoffmann, *Bemerkung über die Anwendbarkeit des kohlensauren Kalkes zur Säurebestimmung im Magensafte.* A. MEYER hat die Richtigkeit der von LEO (**89**. II. 268) in Vorschlag gebrachten Säurebestimmung des Mageninhaltes nicht bestätigen können, weshalb Verf. die Prüfung des Verfahrens unternahm. Seine Vorverss. zeigten, daſs recht komplizierte Vorgänge beim LEO'schen Verfahren obwalten, u. haben Hrn. JULIUS WAGNER veranlaſst, die Unterss. fortzusetzen. Letzterer fand, daſs primäres Natriumphosphat nicht ohne Einfluſs auf Calciumcarbonat ist, vielmehr werden etwa 30% des Phosphates neutralisiert. Selbst wenn das Salz NaH_2PO_4 völlig ohne Einw. auf $CaCO_3$ wäre, würde es nicht zulässig sein, in der von LEO vorgeschlagenen Weise das Phosphat nach Abstumpfung der HCl zu titrieren, denn bei Ggw. von HCl würde zweifellos auch das Natriumphosphat auf $CaCO_3$ einwirken. In der Lsg., in der HCl u. NaH_2PO_4 gemischt wurden, findet sich neben diesen Verbb. auch NaCl u. H_3PO_4, welches letztere mit $CaCO_3$ wieder in der Kälte $CaHPO_4$ bildet. Hierdurch würde natürlich ein Minderverbrauch von Alkalien für das saure Phosphat bedingt u. ein relativ zu hoher Gehalt an freier Säure gefunden werden. Daſs bei Ggw. von $CaCl_2$ das Salz NaH_2PO_4 doppelt soviel Alkali gebraucht als bei Abwesenheit von $CaCl_2$, ist richtig; das zunächst gebildete schwach alkalisch reagierende Salz NaH_2PO_4 setzt sich mit $CaCl_2$ zu $CaHPO_4$ um, und da diese Verb. in W. unl. u. ohne Einw. auf Phenolphtaleïn ist, so tritt keine Rotfärbung ein, wenn das zweite H-Atom der

H_3PO_4 gesättigt ist. Weiterhin zugesetztes Alkali bewirkt die Bildung des tertiären Calciumphosphats und erst dann ruft überschüssiges Alkali eine Rotfärbung hervor. WAGNER konnte aber im Gegensatz zu BONGARTZ eine scharfe Endreaktion nicht erhalten. Auch das primäre Calciumphosphat liefert mit $CaCO_3$ das Salz $CaHPO_4$, und da ersteres sich im Magensafte bei Abstumpfung der HCl ebenfalls bilden muſs, so wird auch hierdurch ein Fehler bedingt. (Ckl. 1890. Nr. 40; Sep.-Abdr. vom Verf. Leipzig.) PROSKAUER.

Friedrich Collischonn, *Über die gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Acetons.* Vf. bespricht die gewichtsanalytische Methode von G. KRÄMER (B. **13**. 1000), welche von E. HINTZ (**88**. 871) u. L. VIGNON (**90**. I. 550) schon nachgeprüft wurde und die titrimetrische Methode von J. MESSINGER (**89**. I. 64). Das KRÄMER'sche Verfahren hält Vf. zur Prüfung von Methylalkohol für Farbenfabriken, welcher meist weniger als 0,3% Aceton enthält, für ausreichend genau, zieht aber für alle Fälle wegen der schnelleren Ausführbarkeit u. der genaueren Resultate das von ihm modifizierte MESSINGER'sche Verfahren vor. Vf. hat gefunden, daſs die Verd. des Acetons bei letzterem Verfahren, entgegen der allgemeinen Annahme in der Praxis, innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, u. daſs die Methode geeignet ist für die Analyse der Acetone des Handels, für Denaturierungsholzgeist, Methylalkohol, Rohacetone und Halbfabrikate der Betriebskontrolle. MESSINGER schrieb folgende Ausführung vor (**89**. I. 64 nur im Prinzip wiedergegeben. Der Ref.): In eine Flasche von 250 ccm Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen bringt man 20—30 ccm KOH-Lsg. (56 g KOH in 1 l W.), dazu 1—2 ccm des Methylalkohols (bezw. ein Quantum geeignet verd. Acetons) u. schüttelt tüchtig um. Hierauf läſst man eine bestimmte Menge einer $^1/_5$-Normal-J-Lösung hinzutropfen, schüttelt $^1/_4$—$^1/_2$ Minute, bis die Lsg. klar erscheint, dann säuert man mit HCl (D. 1,025) an, giebt $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlsg. im Überschusse hinzu, versetzt mit Stärke u. titriert mit J-Lsg. zurück. Der Nitritgehalt der KOH-Lsg. ist zu bestimmen u. zu berücksichtigen. Vf. verwendet an Stelle der KOH-Lsg. nitritfreie Normal-NaOH-Lsg. u. statt HCl Normal-H_2SO_4 u. macht besonders auf zwei Punkte aufmerksam. 1. Die Rk. läuft meist nicht in $^1/_4$—$^1/_2$ Minute zu Ende, namentlich bei niederer Lufttemperatur. Man muſs daher nach Zusatz der J-Lsg. 4—5 Minuten lang kräftig schütteln oder die Rk. durch Erwärmen beschleunigen. Vf. stellt die Schüttelflasche daher in W. von 60—70° ein u. schüttelt darin $1^1/_2$—2 Minuten. 2. Das Gemisch von Aceton u. Ätzlauge muſs während des Einfliefsens der J-Lsg. fortwährend geschüttelt, u. letztere soll langsam u. in genügendem Überschusse zugefügt werden. Es genügt, $^1/_4$ mehr J anzuwenden, als die Theorie verlangt. Die Rk. zwischen J u. NaOH verläuft nach dem Vf. zunächst wie folgt: $2J + 2NaOH = JONa + JNa + H_2O$, es beginnt aber alsbald eine Umlagerung: $3JONa = JO_3Na + 2JNa$, welche durch das Schütteln während des Einfliefsens der J-Lsg. in das Gemisch von Aceton und Ätzlauge vermieden wird, weil JONa in statu nascendi mit Aceton zusammentrifft:

$$3JONa + (CH_3)_2CO + H_2O = CHJ_3 + CH_3CO_2Na + 2NaOH.$$

Vf. verwendet $^1/_2$—1%ige Acetonlsgg. zur Analyse.

Die Differenzen der modifizierten Methode liegen innerhalb 1%. Vf. unterläſst nicht, zu bemerken, daſs nur alle CHJ_3 bildenden Körper auf diese Weise bestimmt werden u. daſs bei Denaturierungsholzgeist andere J absorbierende Verbb. Fehler bedingen. Für praktische Zwecke genügt es, die J-Titration durch Bestimmung von D. u. der Temperaturen, innerhalb deren Aceton dest., zu ergänzen. (ZA. **29**. 562—72. [16/7.] Mombach. Lab. d. Ver. f. chem. Ind. in Mainz.) HEFELMANN.

F. Ciotto und **P. Spica**, *Beobachtungen auf dem Gebiete der toxikologischen Chemie.* Die Mittel zur Unterscheidung zwischen den Alkaloiden u. den Ptomainen sind noch heute so wenig fortgeschritten, daſs manche Forscher die Frage nach

solchen geradezu negativ beantworten. Das Gemisch von Ferricyankalium u. Eisenchlorid (BROUARDEL u. BOUTMY), jodhaltige Jodwasserstoffsäure (GRÄBNER), Jodsäure (DRAGENDORFF), Phosphormolybdänsäure, Palladiumnitrat und Natriumnitroprussid (TROTTARELLI), Bromsilberpapier sind Reagenzien, welche zur Unterscheidung der Ptomaine von den vegetabilischen Alkaloiden dienen sollen, weil sie durch die ersteren reduziert werden. Aber diese Eigenschaft ist durchaus nicht allen bekannten Ptomainen gemein und wird auch in mehr oder weniger bestimmter Weise von verschiedenen vegetabilischen Alkaloiden gezeigt. Die verschiedene Löslichkeit in Lösungsmitteln, von welcher man bei dem Verfahren DRAGENDORFF Gebrauch macht, kann bei reinen Substanzen dienlich sein, entspricht aber dem Zwecke nur teilweise in der gewöhnlichen Praxis der gerichtlichen Untersuchung. Auch der Vorschlag von MARINO-ZUCO, die extrahierten Substanzen in Chlorhydrate umzuwandeln, dann mit Na-Dicarbonat zu zers. und mit Ä. auszuziehen, und die Vorschläge von TAMBA und HILGER (Anwendung von Oxalsäure in ätherischer Lösung) geben keine besseren Resultate.

Die Farbenreaktionen, welche gewisse Reagenzien mit Alkaloiden geben, sind ebenfalls zweifelhaft, denn einerseits geben viele Ptomaine ähnliche Erscheinungen, andererseits treten diese Rkk. mit unzweifelhafter Sicherheit nur bei reinen Alkaloiden auf u. werden namentlich beeinflußt durch die Ggw. von Ptomainen. Wie aus dieser kurzen Übersicht hervorgeht, halten Vff. die Frage nach der Unterscheidung von Alkaloiden u. Ptomainen noch durchaus für nicht abgeschlossen, und sie motivieren damit die Mitteilung der folgenden Unters. an Eingeweiden zweier Personen, bei welchen der Verdacht des Giftmordes vorlag. Vff. folgten dabei dem Verfahren STAS-OTTO und fanden, daß die erhaltenen Extrakte außer dem größten Teil der allgemeinen Alkaloidreaktionen auch die VITALI'sche Atropinreaktion mit verschiedener Intensität zeigten. Aus allen Verss. ließen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: die VITALI'sche Rk. auf Atropin ist etwas weniger empfindlich als die physiologische Einw. auf die Pupille (VITALI giebt als Grenze für die Farbenreaktion 0,000 001 g, DE RUITER für die physiologische Rk. auf Hunde 0,000 0005 g, Vff. fanden die Grenze für scharfe Erkennung der Farbenreaktion bei 0,000 002 g. Bei Kaninchen ist es nötig, bei Gaben unter dieser Grenze das Tier eine halbe Stunde zu beobachten, wenn man Dilatation der Pupille beobachten will.

Die Änderung, welche Atropin und seine Salze in wss. Lsg. erfahren, erfolgt namentlich unter dem Einflusse des Lichtes und leichter bei freiem Atropin als bei dessen Salzen, wobei wahrscheinlich andere Umstände (wachsende Verd. u. Temp.) von Einfluß sind. In allen Fällen führt die Veränderung zu dem Verluste der Farben- u. physiologischen Rk. u. da beide auch von dem Hyoscyamin u. Hyoscin gezeigt werden, so kann es sich nicht um eine Umwandlung in diese Isomeren handeln. Da die an den erwähnten Eingeweiden beobachteten Farbenreaktionen sich nicht dem Atropin oder Veratrin zuschreiben lassen, so wird es wahrscheinlich, daß dieselben von Fäulnisalkaloiden hervorgebracht werden, u. Vff. können daher die Behauptung von DRAGENDORFF, daß die Ptomaine die VITALI'sche Rk. nicht geben, nicht bestätigen. Durch gewisse Reinigungsverfahren, die Vff. in einer Anmerkung näher beschreiben, ließ sich das fragliche Fäulnisalkaloid nicht entfernen, da sowohl die gereinigten Fll. als die Reste des Reinigungsverfahrens die VITALI'sche Rk. zeigten. Wie Verss. an Kaninchen eingeweiden beobachteten, denen Atropin zugesetzt war, geht durch die Reinigung der Extrakte ein Teil des gesuchten Alkaloids verloren, und man wird daher bei geringen Mengen der giftigen Substanz zu irrtümlichen Resultaten verleitet. (Gz. **20**. 619—30. 1/10. Padua. Chem.-pharm. Inst.) SACHSSE.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Prüfung von Ölen, Fetten und verwandten Substanzen.* (Forts. zu **90**. II. 679.) Es ist dem Vf. gelungen, die Regle de tri-Aufgabe zu lösen aus der gefundenen Jodzahl eines Gemisches von Leinsamen- u. Lardöl u.

den bekannten Jodzahlen der reinen Öle den Prozentgehalt beider Öle in der Mischung zu berechnen. Dies Ergebnis wird ausführlich auseinander gesetzt. (Chem. 62. 215.) Bodländer.

Z. von Milkowski, *Zur Untersuchung von Brauerpech.* Man verseift 0,5—1 g Pech mit alkoh. KOH-Lsg., dampft die Fl. zur Trockne, nimmt den Rückstand mit W. auf u. behandelt die gel. Seife in einem Scheidetrichter oder Extraktionsapparat mit Ä. Derselbe wird im Wägegläschen verdunstet, getrocknet und als „neutral reagierendes Harz" gewogen und in Rechnung gebracht. Die Seife behandelt man jetzt mit verd. HCl, im Scheidetrichter oder Extraktionsapparat. Harz u. Fettsäure scheiden sich als flockiger Nd. aus. Letzterer wird mit Ä. aufgenommen oder extrahiert u. mit W. gut ausgewaschen. Dann verdunstet man den Ä., trocknet den Rückstand bei 100° u. wägt. Dieses Harz u. die Fettsäuren löst man in 15—20 ccm A., setzt KOH-Lsg. bis zur alkalischen Rk. hinzu, dampft bis auf 5 ccm ab, nimmt mit W. auf und fällt mit Ag-Salz. Dabei fallen alle Harz- u. Fettsäurebersalze aus. Dieselben werden abfiltriert, bei 100° getrocknet u. mit Ä. im Soxhlet'schen Apparate extrahiert, oder die Fl. wird direkt im Extraktionskolben des vom Vf. beschriebenen Apparates gefällt u. mit Ä. extrahiert. Bei ersterem Verfahren fällt man mit HCl das Ag aus u. filtriert die äth. Harzlsg. in ein Trockengläschen, verdunstet u. wägt. Bei Anwendung des Extraktionsapparates des Vfs. schaltet man ein Gefäfs mit verd. HCl u. eins mit W. ein. Die erhaltene äth. Harzlsg., von Ag u. HCl frei, wird bei 100° getrocknet u. dann gewogen. Die Fettsilbersalze zers. man mit HCl, das frei gewordene Fett nimmt man mit Ä. auf, trocknet u. wägt es. Die Art des Fettes kann durch Bestimmung der Verseifungszahl eruiert werden. — Als Extraktionsapparat verwendet Vf. den etwas modifizierten Apparat von H. Schwarz (ZA. 23. 365). Die Verbesserung besteht lediglich in der Einschaltung von je einer Waschflasche mit HCl und Wasser zwischen den das Extraktionsmittel enthaltenden und den eigentlichen Extraktionskolben. (ZA. 29. 573—76. [Mai.] Dortmund. Lab. d. Brauerei Kronenburg.) Hefelmann.

B. Philips u. Co., *Zur Analyse der Weinsteine und Weinhefen* (Briefl. Mitt.). Zur Wertbestimmung der Weinsteine u. Weinhefen, d. h. zur Bestimmung des darin enthaltenen sauren, weinsauren K u. des weinsauren Ca empfehlen die Vff. nachstehende Methode: 10 g Weinstein oder Hefe werden mit 150 g W. aufgekocht u. mit Normal-NaOH-Lsg. genau neutralisiert. Dadurch geht alles Kaliumditartrat in Lsg., während das Calciumtartrat intakt bleibt. Die ganze M. wird nun weiter nach der verbesserten Methode von Goldenberg, Geromont u. Co. behandelt. Man bringt die Lsg. samt Nd. in einen 200 ccm-Kolben, füllt zur Marke — bei Hefen zu 203 ccm — auf u. scheidet aus 100 ccm den Weinstein ab. Da die Lsg. kein K_2CO_3 enthält, setzt man nur 3 ccm Eisessig zu. Das Resultat dieser Analyse giebt den Gehalt des Materiales an Kaliumditartrat an, während die Differenz zwischen diesem Werte u. dem Resultate der verbesserten Methode von Goldenberg, Geromont u. Co. zur Bestimmung der gesamten Weinsäure den Gehalt an Calciumtartrat in Äquivalenten Ditartrat liefert. Zur anfänglichen Neutralisation kann ebenso gut KOH-Lsg. verwendet werden. — Beleganalysen gut. — R. Fresenius teilt anhangsweise die verbesserte, auf die Arbeiten von Gantter, N. v. Lorenz u. a. sich stützende Methode von Goldenberg, Geromont u. Co. mit. (ZA. 29. 577—79. [25/5.] Durlach.) Hefelmann.

Technische Chemie.

D. T. Day, *Die Produktion mineralischer Stoffe in den Vereinigten Staaten im Kalenderjahre 1888.* Eine Notiz entnimmt dem umfangreichen Werke folgende An-

gaben über die Produktion seltener Mineralkörper: Im J. 1887/88 wurden 25 Tonnen *Zirkon* in Nordcarolina gewonnen, vier Tonnen *Monazit*, eine Tonne *Allanit* und 600 Pfund (etwa 270 kg) *Samarskit*, sowie *Yttererde haltende Mineralien* im Werte von 500 Dollar (M 2120.) (Sil. [3.] **40**. 423—24. 1/11.) NIES.

R. Nahnsen, *Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation.* Vf. kritisiert die gleich betitelte Arbeit GUTTMANN's (**90**. II. 724) u. erhebt Anspruch auf die eigentliche Urheberschaft des neuen Systemes, da er GUTTMANN darauf hingewiesen habe, daſs man die Tourills ganz entbehren u. alle Kühlung in Röhren vornehmen könne. Eine ausschlieſsliche Röhrenkühlung hat nach dem Vf. thatsächlich den Vorzug gröſserer Billigkeit, Handlichkeit u. Kühlfähigkeit, es bleibt jedoch noch abzuwarten, ob 2,5 m lange Rohre, wie GUTTMANN vorschreibt, sich praktischer erweisen, als mehrere aus 1 m langen Rohren zusammengesetzte. Eine günstige Beeinflussung der HNO_3 betreffs des Gehaltes an NO_2 u. Cl durch ausschlieſsliche Röhrenkühlung bezweifelt Vf., weil kalte HNO_3 von 48° B. Cl u. NO_2 absorbiert, u. es gleichgültig bleibt, auf welche Weise die HNO_3 kalt gemacht wird. Vf. weist nachdrücklich darauf hin, daſs das GUTTMANN'sche System noch nicht durch längeren Betrieb erprobt, ja überhaupt bislang praktisch noch nicht durchgeführt worden ist. Im übrigen verspricht sich Vf. von der Einführung ausschlieſslicher Röhrenkühlung, z. B. in die Staſsfurter HCl-Industrie, mancherlei Vorteile. Bei Besprechung der jüngst von H. ANDERSCH (**90**. II. 929) gegen das GUTTMANN'sche System erhobenen Einwände pflichtet Vf. diesem darin bei, daſs es kaum etwas Schlimmeres für die Dest. der HNO_3 geben könne, als dieselbe beliebig heiſs zu treiben, glaubt aber, daſs die Temperaturgrenze von ANDERSCH vorteilhaft etwas höher gelegt wird. Die Befürchtung ANDERSCH's, daſs das Röhrensystem durch seine vielen Kittstellen sich als unzuträglich erweisen werde, vermag Vf. nicht zu teilen. (ChZ. **14**. 1503—4.) HEFELMANN.

Weinstatistik für Deutschland. III. Die gegenwärtige Veröffentlichung umfaſst Untersuchungsergebnisse von Mosten u. Weinen aus den Weinbaubezirken: *Rheinhessen, Rheingau (incl. Maingau), Rheinpfalz, Baden, Württemberg, Unterfranken und Elsaſs-Lothringen.* Aus den Bezirken Mosel-Saargebiet, Sachsen-Thüringen u. Schlesien liegen leider keine Mitteilungen vor. Die Analysenmethoden sind wie bisher die von der Reichskommission 1884 vereinbarten. Die Zahlen bedeuten bei den Weinen Gramme in 100 ccm; bei einzelnen Bezirken ist D. der Weine mit angegeben, so daſs eine Umrechnung auf Prozente möglich ist, was J. KÖNIG bekanntlich als besonders wünschenswert erachtet. Gemäſs der am 11. und 12. April in Karlsruhe von der Kommission für Weinstatistik gefaſsten Beschlüsse sollen Maximal- u. Minimalzahlen wie bisher nur unter besonderer Begründung angegeben werden.

1. **Egger**, *Weinbaubezirk Rheinhessen.* a. *Moste*, Jahrgang 1889. Die Tabelle über 116 Moste giebt an: Gemarkung, Lage, Traubensorte, Tag der Prüfung, D. (Öchsle-Grade), freie Säuren, auf Weinsäure berechnet. Es ergaben sich:

	Mostgewicht	Säure
Maxima	92,0	11,04
Minima	60,6	3,94.

Säure.

11—12	10—11	9—10	8—9	7—8	6—7	5—6	4—5	3—4‰ enthalten
0,8	2,5	6,0	13,8	37,0	22,4	15,5	0,8	0,8% der unters. Moste.

88,7%, nahezu $^9/_{10}$ der Moste, 5—9‰ Säure.

Mostgewicht.

90—95	85—90	80—85	75—80	70—75	65—70	60—65	Grad Öchsle enthalten:
3,4	14,6	30	26,7	15,5	6,0	3,4%	der untersuchten Moste.

86,8%, annähernd $^9/_{10}$ der Moste, besitzt ein Mostgewicht zwischen 70—90° Öchsle.

2. **Mayrhofer.** b. *Weine*, Jahrgang 1889. Von 13 Proben ist angegeben Gemarkung, Lage, Bodenart, Traubensorte, Weingeist, Extrakt, freie Säure, Glycerin, Asche, P_2O_5 u. Polarisation.

	A.	Extrakt	Freie S.	Glycerin	Asche	P_2O_5	Polarisat.
Maxima	9,36	2,46	0,87	0,79	0,32	0,055	±0
Minima	7,20	2,03	0,58	0,52	0,166	0,022	±0

Verhältnis von A. zu Glycerin.

Maximum . . . . . 100 : 9,3

Minimum . . . . . 100 : 7,1.

3. **R. Fresenius, E. Borgmann** u. **W. Fresenius.** *Weinbaubezirk Rheingau (incl. Maingau)*, Jahrgänge 1887 (Nachtrag) u. 1888. a. *Weine.* Außer den sub 1. b. angegebenen Daten enthält die Tabelle noch D., den Gehalt an SO_3 u. SO_2. 39 Proben.

	D_{15}.	Polarisation	A.	Extr.	Freie Säure	Zucker	Glycerin	Asche	P_2O_5	SO_3	SO_2
Maxima	1,0023	—0,86	10,20	4,17	1,36	—	1,09	0,29	—	0,0260	0,003
Minima	0,9969	±0	6,06	2,17	0,60	—	0,52	0,15	—	0,0076	0,003
Mittel	0,9991	—	7,94	3,05	0,96	—	0,84	0,20	—	0,0161	0,003

Verhältnis von A. zu Glycerin: Maximum 100 : 12,36; Minimum 100 : 7,93; Mittel 100 : 10,58.

b. *Moste.* Die Tabelle über 69 Moste giebt an: Gemarkung, Lage, Bodenart, Zeit der Lese, Traubensorte, D., Zucker u. A. des Mostes zur Zeit der Einlieferung, D. (Öchsle-Grade) u. Zucker des ursprünglichen Mostes, freie Säure.

	Maximum	Minimum	Mittel
Grad Öchsle	107°	58°	84,3°
Zucker	21,43%	11,97%	17,41%
Säure	11,02‰	4,35‰	7,94‰

4. **Halenke** u. **Möslinger**, *Weinbaubezirk Rheinpfalz.* Die Tabelle über 85 Moste enthält folgende Angaben: Gemarkung, Lage, Bodenart, Zeit der Lese, Traubensorte, D. (Grade Öchsle), Zucker, freie Säure und P_2O_5. Die korr. Öchsle-Zahlen sind aus den direkt abgelesenen in der Weise erhalten, daſs zunächst mittels des D. des aufs gleiche Volum gebrachten Destillates D. des entgeisteten Mostes durch einfachen Abzug berechnet u. alsdann zu der so erhaltenen Zahl das Zehnfache der gefundenen Gewichtsprozente A. hinzugefügt wurde. Ist auch die hierbei zu Grunde liegende Annahme, daſs eine wirkliche Attenuation von 10° Öchsle 1 Gewichtsproz. A. entspreche, nur annähernd richtig, so bewegt sich der dadurch entstehende Fehler nur in Zehntelgraden Öchsle. Für die 1889er Kreszenz ergaben sich für Moste der Gemarkungen:

		Öchsle-Grade	Säure ‰
Alsterweiler bis St. Martin incl. oberes Gebirge	Max.	84,3	11,7
	Min.	73,3	5,8

Maikammer	„ Königsbach, incl. mittleres Gebirge . . .	Max. 98,0 Min. 74,9	9,9 6,2
Deidesheim	„ Dürkheim, incl. unteres Gebirge	Max. 114,4 Min. 80,9	9,6 5,4
Treinsheim	„ Groſskarlbach, incl. unteres (Vorland) . . .	Max. 102,5 Min. 76,0	10,1 5,8
Zellerthal		Max. 94,9 Min. 81,0	7,1 3,7

b. *Weine.* Der Most, aus dem der betr. Wein ausschlieſslich entstanden, ist jedesmal vorangestellt; Maxima, Minima u. Mittel sind nicht angegeben. 8 Sorten.

5. **Nessler**, *Weinbaubezirk Baden.* Jahrgänge 1881 u. 1888. Angaben wie bei 1. b. Sieben Weiſs- u. sechs Rotweine. Maxima, Minima u. Mittel fehlen.

6. **Gustav Abel**, *Weinbaubezirk Württemberg.* Tabelle über 35 Moste.

7. **Medicus**, *Weinbaubezirk Unterfranken.* Jahrgang 1888. Angaben wie bei 2. a. 25 Weinsorten, 11 Mostsorten.

8. **Barth**, *Weinbaubezirk Elsaſs-Lothringen*, Jahrgänge 1886, 1887, 1888 u. 1889. 32 Moste. Die Art der Düngung ist in jedem einzelnen Falle pro Stock in g angegeben. 30 Weine. Maxima, Minima, Mittel sind nicht angegeben. (ZA. **29**. 510—50.)

HEFELMANN.

H. Bosshard, *Weinanalysen.* Vf. giebt tabellarische Übersichten über die Zus. notorisch echter roter Naturweine aus dem Veltliner Bezirke, dem Churer Reinthale, aus Bordeaux u. Toskana. Die angewandten Methoden sind die vereinbarten der Ver. schweizerischer analyt. Chemiker (**89**. I. 117). Neben der direkten Extraktbestimmung wurden indirekte vorgenommen durch Bestimmung von D. des entgeisteten Weines; die Zahlen sind das arithmetische Mittel aus den Angaben der Extrakttabellen von HAGER u. SCHULTZE. Gerb- u. Farbstoff wurde nach NEUBAUER-LÖWENTHAL, Glycerin nach BORGMANN bestimmt.

1. *Veltliner Weine* (24 Proben):

	Volumproz. A.	Extrakt	Asche	Freie Säure	Farb- u. Gerbstoff
Mittel	10,97	2,30	0,23	0,676	0,0934
Maximum . . .	14,43	2,645	0,322	0,897	0,1520
Minimum . . .	7,83	1,724	0,174	0,571	0,0490

2. *Weine aus dem Churer Rheinthale* (25 Proben):

	Volumproz. A.	Extrakt	Asche	Freie Säure	Farb- u. Gerbstoff
Mittel	9,73	2,405	0,248	0,678	—
Maximum . . .	11,44	2,761	0,320	0,880	—
Minimum . . .	8,01	1,986	0,203	0,545	—

Von Bordeaux- u. Toskaner Weinen wurden nur je vier Proben unters. Besondere Kennzeichen für die Veltliner Weine ergaben sich nicht; die Vermutung R. MEYER's, daſs der Extraktgehalt unter 2,0 herabsinke, wurde nicht bestätigt. Die Weine aus dem Churer Rheinthale stehen in ihrer Zus. manchen Burgunder Weinen nach u. verdienen, wie Vf. hervorhebt, gröſsere Beachtung, als es bisher der Fall war. (ZA. **29**. 551—56. Chur. Lab. d. Kantonschule.) HEFELMANN.

J. Waterhouse, *Direkte Herstellung von Diapositiven durch Entwickelung.* Bei

Versuchen über die Darst. eines Präservativs des Eikonogens fand Vf., daſs *Sulfocarbanilid*, in sehr geringer Menge dem gewöhnlichen Eikonogenentwickler zugesetzt, die Fähigkeit besitzt, daſs negative photographische Bild mehr oder weniger vollständig in ein Positiv umzuwandeln, und zwar unter sonst ganz normalen Belichtungs- u. Entwicklungsverhältnissen. *Thiosinamin* wirkt im ähnlichen Sinne, aber in noch stärkerem Grade und kehrt nicht nur das mit Eikonogen, sondern auch das mit Pyrogallol und Hydrochinon entwickelte negative Bild um. *Sulfocarbamid* wirkt schwächer als Sulfocarbanilid, Harnstoff jedoch liefert keine Umkehrung mit dem Eikonogenentwickler. Vermutlich spielt der S der Thioharnstoffe eine Rolle bei der Bildumkehrung. — *Sulfocarbanilid.* 20—25 Tle. der gesättigten wss. Lsg. auf 100 Tle. des gemischten Eikonogenentwicklers. Ggw. geringer Mengen von Na_2SO_3 ist unschädlich, ja vorteilhaft; Zusatz von 0,5—1% einer 10%igen BrK-Lsg. fördert die Umkehrung der Lichter. Mit dem Eisenoxalatentwickler tritt Umkehrung nur in Spuren, mit dem Pyrogallol- und Pyrogallolammoniakentwickler tritt kräftige Verzögerung, mit dem Hydrochinonentwickler kräftige Beschleunigung, aber keine Umkehrung, ein. *Thiosinamin.* 0,5—1% von der gesättigten Lsg. wirkt kräftiger als Sulfocarbanilid und giebt klarere Weiſsen; arbeitet im Sulfopyrogallol- und im Eikonogenentwickler am besten in Gegenwart von Na_2SO_3. In letzterem, ohne BrK oder NH_3, erzeugt es Bilder von satter Schokoladenfarbe, die ins Purpurne spielt. *Thioharnstoff* wirkt im allgemeinen unregelmäſsiger als die vorherigen, wohl infolge beigemengten Rhodanammoniums. Letzteres, NH_4SH, $Na_2S_2O_3$ und Senföl bewirkten im Eikonogenentwickler keine Umkehrung, ebensowenig Harnstoff und Alloxan.

Die Umkehrungen finden bei vollkommen normalen Camerabelichtungen statt, verhindern die Überbelichtung u. geschehen am besten bei geringer Unterbelichtung. Sehr kontrastreiche Aufnahmen sind, wenn auch schwer, umkehrbar, Reproduktionen jedoch nicht; bei letzteren werden die Lichter nicht rein erhalten. Thiosinamin wird vermutlich im Hydrochinonentwickler bei Reproduktionen eine Rolle spielen, weil es dichte, detailreiche Bilder liefert. Bei der Reproduktion von Strichzeichnungen u. Entwicklung mit Eikonogen- und Sulfocarbanilidentwickler behandelt Verf. die Platten vor dem Entwickeln mit verd., 5% HNO_3 oder mit 3—4%iger $K_2Cr_2O_7$-Lsg., wodurch bessere Deckung in den Linien und klarere Weiſsen erhalten werden. Bei Anwendung von Thiosinamin zur Umkehrung von Halbtongegenständen verwendet Vf. einen Zusatz von 1 ccm 10%iger $K_2Cr_2O_7$-Lsg. auf 45 ccm Entwicklerlsg. — Nach dem Verfahren des Vf's. sind Heliogravürplatten nach direkt in der Camera erzeugten, durch Entwicklung umgekehrten Diapositiven, bereits erfolgreich geätzt worden. — Vf. hat schlieſslich noch beobachtet, daſs Silberhaloidsalze auch bei Lichtabschluſs durch Thioharnstoffe geschwärzt und reduziert werden, worüber er näheres noch berichten will. (Journ. of the Phot. Soc. of India **3**. 141 Calcutta; PA. **31**. 305—9.)

HEFELMANN.

H. G. Green, C. F. Croſs u. E. J. Bevan, *Ein neues photographisches Verfahren.* Kürzlich beschrieb FEER (DRP. 53455) ein auf die Lichtempfindlichkeit der diazosulfosauren Salze gegründetes Verfahren; die nicht belichteten Stellen können mit einem Amin oder Phenol entwickelt werden. Ein ähnliches Verfahren gestatten die Diazoverbb. des Dehydrothiotoluidins und seiner kondensierten Derivate, welche die Primulinfarbstoffe bilden. Ein mit Primulin gefärbter Baumwoll- oder Seidenstoff, der durch Diazotieren lichtempfindlich gemacht ist, zeigt nach 40—180 Sekunden Exposition ein positives Bild, welches durch Kombination der Diazoverb. mit Aminen oder Phenolen entwickelt wird. (B. **23**. 3131—33. 10/11. [27/10.]

WAGNER.

Schluſs der Redaktion: den 11. Nov. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. No. 25. 17. Dezember.

Apparate.

W. Camerer, *Saugteller aus Holzwolle.* An Stelle der Saugteller aus Thon und Gips empfiehlt Vf. Platten aus Holzwolle, die Vf. in der Fabrik von PAUL HARTMANN, HEIDENHEIM (Württemberg), herstellen läfst. Teller mit 14 u. 23 ccm Durchmesser, mit oder ohne Überzug von Cellulose, welche letztere eine glatte Oberfläche hervorruft, werden seit $1^1/_2$ Jahren fabriziert und haben sich gut bewährt. (ZA. **29**. 576. Urach.) HEFELMANN.

W. E. Adeney, *Über einen für Gasanalyse und andere Zwecke anwendbaren Apparat.* Der Appparat (Fig. 52) kann zum Sammeln und Messen von Gasen, zu deren Unters., zur Bestimmung von C und N in organ. Substanzen durch Verbrennung, zur Analyse von Carbonaten, Nitraten und von organischer Substanz nach der Permanganatmethode, als Luftpumpe u. für Destillationen unter vermindertem Druck dienen. Die mit dem Wassermantel *B* versehene Bürette *A* ist in dem Kautschukstopfen *E* befestigt u. mit dem Druckrohr *C* verbunden. Das an letzterem befindliche seitliche Rohr *e* ist mit einem auf der Rückseite des Holzgestelles befindlichen Quecksilberreservoir verbunden, das durch die Kurbel *c* gehoben u. gesenkt werden kann. Das Druckrohr ist 1000 mm lang, u. sein oberes Ende kann geschlossen oder geöffnet werden, so dafs man mit Drucken von 0—1500 mm arbeiten kann. Die Reaktionskammer *D* ist mit einem unabhängigen, durch die Kurbel *m* verschiebbaren Quecksilberreservoir mittels des Rohres *o* verbunden, u. die Überführung von Gasen aus der Bürette nach *D*, in welches Platindrähte eingeschmolzen sind, geschieht durch die kombinierte Wirkung beider Reservoire. Um in dem Verdampfungsrückstande eines Abwassers den Kohlenstoff u. Stickstoff zu bestimmen, wird derselbe mit Kupferoxyd gemischt in ein mit Kupferoxyd u. Kupfer beschicktes, einerseits offenes Verbrennungsrohr gebracht, dasselbe wird mit der mit Quecksilber gefüllten Bürette in Verbindung gebracht, und durch Senken des Quecksilbers wird das Verbrennnungsrohr evakuiert; die ausgepumpte Luft wird nach Verschliefsen der Verb. mit dem Verbrennungsrohr u. Öffnen der Verbb. mit der Atmosphäre entfernt, es wird von neuem mit dem Verbrennungsrohr verbunden, das Quecksilber wieder gesenkt u. s. f., bis völliges Vakuum hergestellt

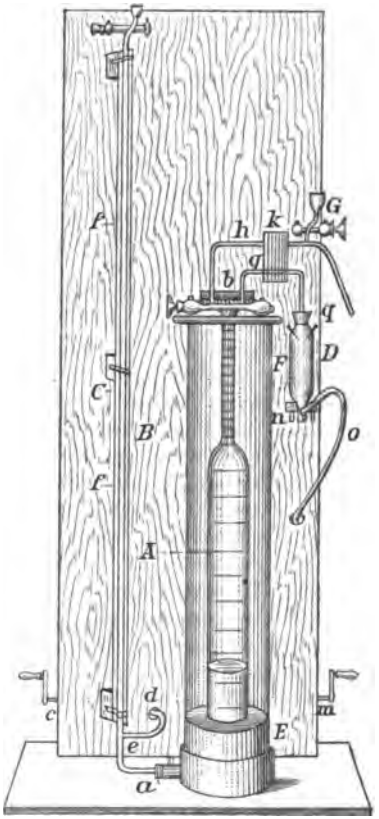


Fig. 52.

ist. Dann wird durch Erhitzen des Verbrennungsrohres die Verbrennung der orga. Substanz zu CO_2, H_2O u. Stickstoff vollzogen, die Verbrennungsgase werden durch Senken des Quecksilbers in die Bürette gesaugt, aus dieser nach Schluſs der Verb. mit dem Verbrennungsrohr in die Reaktionskammer *D* gebracht, dann wird wieder die Verb. mit dieser geschlossen, die mit dem Verbrennungsrohr geöffnet, das Quecksilber von neuem gesenkt u. s. f., bis das Verbrennungsrohr wieder leer ist, und alle Verbrennungsgase in der Reaktionskammer sind; aus dieser werden sie in die Bürette gebildet, dort unter Kompression oder Ausdehnung auf ein bestimmtes, immer gleiches Volum gebracht und unter Berücksichtigung des am Druckrohr abgelesenen Druckes und der Temperatur gemessen. Nun wird die CO_2 durch Kalilauge absorbiert und ihre Menge durch Messung des nicht absorbierten Gases bestimmt, dann wird der Sauerstoff durch Pyrogallussäure absorbiert und der Rest als Stickstoff, der aus gebundenem Stickstoff des Wasserrückstandes gebildet ist, bestimmt. Ähnlich ist die Verwendung für andere Zwecke; der Apparat ist wegen der Vielseitigkeit derselben und wegen des geringen Herstellungspreises — 100 Mark — sehr zu empfehlen. Über die beste Herstellung der einzelnen Verbindungen und die Einzelheiten der Operationen giebt Vf. genaue Vorschriften. (Royal Dublin Soc. [18/6.*]; ChN. 62. 196—99 u. 205—6. Dublin. Universität.) BODLÄNDER.

A. Hucklenbroich, *Über Filtrieren mit Papierbrei.* Um sich einen feinen Papierbrei herzustellen, werden Filtrierpapierabfälle zuerst mit wenig und bei zunehmender Verteilung mit mehr W. geschüttelt. Einen groben Brei erhält man bei sofortiger Verwendung von viel W. Zum Filtrieren von Tinct. Rhei vinosa, Vin. Pepsini und von sonstigen schwierig zu filtrierenden Fll. wird ein Watteppropfen mit thunlichst glatter Oberfläche in den Trichter gelegt und alsdann in vielem W. verteilter, feinfaseriger Papierbrei aufgeschüttet, indem man durch teilweises Schliefsen des Trichters mit dem Finger das Ablaufen des Wassers zu verlangsamen sucht, wodurch die Fasern sich besser verfilzen. Zur Deplazierung des dem Filter anhaftenden Wassers, sowie der nach der Filtration zurückgehaltenen Menge des Präparates dienen die Fll., welche bei Darst. des letzteren Verwendung finden. — Zur Filtration grofser Flüssigkeitsmengen, welche den Gebrauch eines Metalltrichters gestatten, wird ein solcher aus Weifsblech von 25 ccm Durchmesser u. 20 cm Höhe (Cylinderform mit flach konisch zulaufendem Boden) verwendet. Der untere verjüngte Teil ist 3 ccm hoch und von 12 ccm Durchmesser. Zur Beschickung dieses Trichters dienen zunächst zwei Ringe, aus 4—5 mm dickem Eisendraht, nicht geschlossen und mit einem Paragummischlauch überzogen, so dafs die beiden Gummi-Enden übereinander ragen, um das Eindringen von Fl. zu verhüten. Schliefslich ist die ganze Ringfläche mit Gaze überzogen. Ein Filtrierring wird in den Teil *c* (Fig. 53) des Trichters eingelegt, in welchem er sich anlegt. Der mit viel W. aufgeschlämmte Papierbrei wird aufgegossen u. mit dem zweiten Ringe bedeckt. Dieser Trichter fafst ca. 10 l. — Zum Filtrieren von Succus Rubi Idaei wird das modifizierte Verfahren von ROLFFS (PZtg. **35**. Nr. 61) angewandt. Auf den in einen Trichter eingelegten Filtrierring kommt eine dünne Watteschicht, falls dieser nicht überall fest anschliefst, und dann feine Papiermasse, welche letztere nach dem Ablaufen des Wassers mit einem zwei Ringe bedeckt wird. Dieser wird wieder mit einem groben Papierbrei bedeckt. Zum Zwecke raschen Filtrierens läfst man die Fll. zuerst absetzen und gieſst die Bodensätze für sich ab. (PZtg. **35**. 660—61. 22/10. Kempen a. Rh.) PROSKAUER.

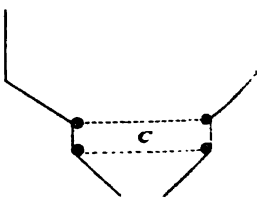


Fig. 53.

A. Gawalowski, *Apparat zur Sauerstoffentwickelung nach Kassner.* Zur Darst. kleiner Mengen O nach diesem Verf. (**90**. II. 539) empfiehlt Vf. den in Fig. 54 dar-

gestellten Apparat. *A* ist eine gewöhnliche Gasentwickelungsflasche, in welche man fein gepulvertes BaO_2 bringt und mit so viel W. übergießt, daſs die Flasche zu $^1/_3$ gefüllt ist. Dann setzt man einen dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel auf, welcher in der Mitte einen seitlich umgebogenen und abgeflachten Rührstab *a* (Rührspatel) luftdicht eingesetzt enthält. Auf der einen Seite trägt der Kautschukstöpsel einen rauh gebeizten, bequem nach oben und unten verschiebbaren Glasstab *b*, an dessen Ende ein Glaseimerchen *e* angehängt ist. Auf der anderen Seite ist das Gasableitungsrohr *d* eingefügt, welches zur Zurückhaltung mitgerissener Flüssigkeitströpfchen mit Watte beschickt ist. In das Eimerchen, welches einen siebartig durchlöcherten Boden besitzt, füllt man die Krystalle des roten Blutlaugensalzes. Will man nun eine Gasentwickelung haben, so schiebt man den Glasstab abwärts, bis das Glaseimerchen in die Fl. taucht; will man die Entw. unterbrechen, hebt man es wieder empor. Soll die Gasentbindung eine besonders lebhafte werden, so empfiehlt es sich, den Apparat in eine mit lauwarmem Wasser gefüllte Schale *B* zu setzen. (AÖ. 1890. 625; PZtg. **35**. 702.) ARENDT.

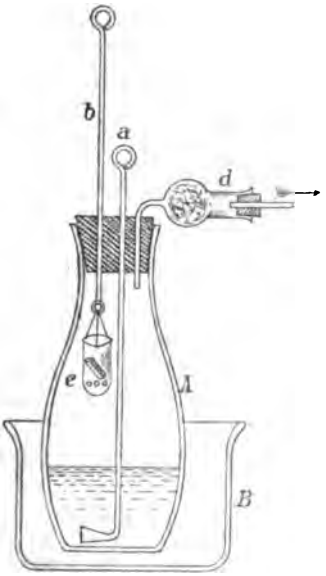


Fig. 54.

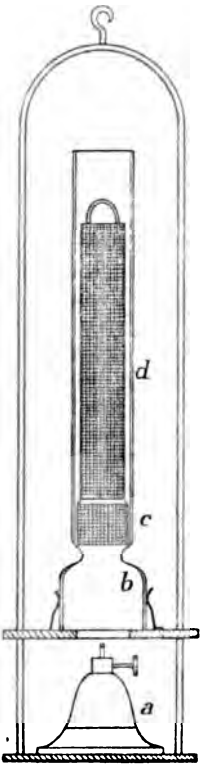


Fig. 55.

Saville Shaw, *Ein Vorlesungsversuch.* Der zuerst von KOLBE angegebene Versuch zur Demonstration der Gewichtszunahme beim Brennen einer Kerze wurde bekanntlich von V. MEYER (**77**. 2) dahin abgeändert, daſs über der in einem offenen Cylinder brennenden Flamme ein Drahtnetz angebracht und darauf feste Stücke von NaOH geschichtet werden, welche die CO_2 u. das H_2O absorbieren. Der Vorschlag des Verf's., dem diese Form des Versuchs wohl unbekannt geblieben ist, läuft auf

dasselbe hinaus. Das in Fig. 55 abgebildete Gestell aus Draht, welches an die Wage zu hängen ist, trägt unten ein kleines Petroleumlämpchen *a* und darüber einen gewöhnlichen Lampencylinder, dessen weiterer Teil *d* leer ist; in dem engeren befindet sich unten eine Rolle aus grobem Kupferdrahtnetz *c* und darüber eine locker gewickelte Rolle aus Eisendrahtnetz, oben mit einem Handgriff versehen. Letztere wird mit NaOH überzogen, indem man dasselbe in einer Nickelschale schmilzt und die Rolle eintaucht. — Nach dem Gebrauch wird der Cylinder oben und unten mit Korken verstöpselt u. aufbewahrt. (ChN. **62**. 243.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

Henri Gautier und **Georges Charpy**, *Affinität des Jods im gelösten Zustande.* In einer früheren Mitteilung (**90**. I. 461) haben Vff. gezeigt, daſs den verschiedenen Farben, welche das Jod in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, auch verschiedene molekulare Kondensationszustände entsprechen. Vff. haben nun weiter untersucht, ob diese Verschiedenheiten nicht auch solche in Bezug auf die chemischen Wirkungen des Jods bedingen. Es läſst sich dies in folgender Weise darthun. Schüttelt man reines Quecksilber mit irgend einer Jodlsg., so erhält man stets einen grünen Nd. von Quecksilberjodür. Enthält das Jod aber geringe Mengen eines anderen Metalls, so verbindet sich das Jod in veränderlichen Verhältnissen mit diesem, je nach der Natur des angewandten Lösungsmittels des Jodes. Namentlich geeignet ist dazu Bleiamalgam. Schüttelt man nun braune Jodlsg. (A., Ä., Aceton) mit demselben, so erhält man einen gelben Nd. von Jodblei, solange noch Spuren von Blei in dem Hg enthalten sind. Nimmt der Nd. eine grüne Farbe an, so ist das übrigbleibende Hg vollständig rein. Eine violette Jodlsg. (Schwefelkohlenstoff, Chlf.) giebt unter denselben Verhältnissen einen grünen Nd. ganz wie mit reinem Hg. Für die Lsgg., deren Farbe zwischen Violett und Braun liegt, erhält man Ndd. mit Farben zwischen Gelb und Grün.

Die Färbung des Nd. ist unabhängig von der Konzentration der Jodlsg. und dem Verhältnisse des Bleies zum Quecksilber. Die genauern Unters. der Erscheinung ergab, daſs sich durch Einw. der braunen Lsg. auf reines Hg zuerst Quecksilberjodid bildet, welches in Lsg. bleibt, während mit der violetten Lsg. Quecksilberjodür entsteht, ehe noch die gröſsere Menge des Jods verschwunden ist. Dasselbe ist auch mit Bleiamalgam der Fall. Es entsteht mit den braunen Lsgg. HgJ_2, welches auf das Blei wirkend Bleijodid und Quecksilberjodür liefert. Letzteres wird durch das überschüssige Jod in HgJ_2 verwandelt, und man bemerkt nicht eher das Auftreten des Quecksilberjodürs, als bis alles Jod in Verb. übergeführt ist. (Cr. **111**. 645—47. [3/4.].) SACHSSE.

J. Alfred Wanklyn u. **W. J. Cooper**, *Notizen über Wasserstoffgas.* Wasserstoffgas wird durchaus nicht oxydiert durch Lsgg. von Eisenchlorid, Platinchlorid, Ferricyankalium, HNO_3, D. 1,42, durch eine Mischung von H_2SO_4 u. konz. HNO_3, durch Königswasser im zerstreuten Tageslicht u. durch Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen wird es allmählich oxydiert durch Permanganat in saurer, neutraler oder alk. Lsg. (PMg. [5.] **30**. 431—33. November.) BODLÄNDER.

J. Sauerschnig, *Über eine neue Darstellungsweise von Natriumdicarbonat und Schwefelnatrium.* H_2S treibt bekanntlich CO_2 aus Carbonaten aus. Vf. hat diese Rk. benutzt, direkt aus Rohsodalauge Dicarbonat darzustellen. Frisch gefälltes $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ werden auch in gröſserer Menge von H_2S unter Bildung von Sulfhydratlaugen zers. Bei Behandlung von 15—20grädiger Sodalsg. mit H_2S trat gemäſs der Gleichung: $Na_2CO_3 + H_2S = NaHCO_3 + NaHS$ eine starke Dicarbonatausscheidung auf, und die Lauge enthielt 29,75—39,79 % S. Bei längerem Einleiten von H_2S

wird jedoch auch $NaHCO_3$ vollständig zers. nach der Gleichung: $NaHCO_3 + H_2S = NaHS + H_2O + CO_2$, u. die Lsg. enthält nur noch NaHS. Leitet man H_2S in Rohsodalauge, so wird zuerst Na-Aluminat u. Na-Silikat unter Abscheidung der Hydrate von Al_2O_3 u. SiO_2 zers., Fe bleibt gel., u. die Farbe der Lauge geht von Gelb über Orange in Rosa über. Alsdann ist die Lsg. frei von Al_2O_3 u. SiO_2, und das Gemenge der letzteren völlig eisenfrei. Die Trennung beider, sehr gut verwertbarer Verbb. geschieht durch H_2SO_4. Nach weiterem Einleiten von H_2S fällt $NaHCO_3$ aus, das durch Auswaschen mit konz. $NaHCO_3$-Lsg. von H_2S völlig befreit werden kann. Die Abscheidung von $NaHCO_3$ muſs unter Kühlung erfolgen, da die Temperatur um 9—10° steigt. $NaHCO_3$ enthält höchstens Spuren Al_2O_3, ist frei von Sulfaten, Chloriden und Fe. Die kirsch- bis violettrote Lsg. enthält NaHS, nicht ausgeschiedenes $NaHCO_3$ u. Verunreinigungen. Man kann dieselbe mit H_2S weiter behandeln, alles $NaHCO_3$ in NaHS umwandeln oder zurück in den Prozeſs bringen, da beim Erwärmen folgende Zers. eintritt: $NaHCO_3 + NaHS = Na_2CO_3 + H_2S$. — Bei Anwendung von CO_2-haltigem H_2S verläuft der Prozeſs im nämlichen Sinne, die $NaHCO_3$-Abscheidung ist sogar eine noch gröſsere, u. aus der Lauge wird durch nachfolgendes Erhitzen mehr Na_2CO_3 gebildet. — H_2S wird bei dem Prozeſs vollständig als wertvolle NaHS-Verb. erhalten, es sind also nur CO_2 u. Rohlauge erforderlich; auſserdem erhält man reine Al_2O_3 u. SiO_2 als Nebenprodd. Will man die $NaHCO_3$-Bildung umgehen, so erwärmt man auf 70°, wobei unter Austreibung von von CO_2 nur NaHS entsteht. Vf. hofft, daſs der im Kleinen erprobte Prozeſs sich im Groſsen verwerten lasse. (ChZ. **14**. 1569—70.) HEFELMANN.

Gerhard Krüss und **Hermann Moraht**, *Untersuchung über das Beryllium I.* In der vorliegenden ersten Mitteilung ist eine ausführlichere Darlegung der Arbeiten der Vff. gegeben, über die bereits (**90**. I. 794 u. **90**. II. 734) berichtet ist. (A. **260**. 161—93; München. Lab. der kgl. Akademie der Wissensch.) BODLÄNDER.

Gerhard Krüss u. **Hermann Moraht**, *Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden.* Die Arbeit bringt hauptsächlich eine etwas ausführlichere Wiederholung der früheren Angaben der Vff. (**89**. II. 739 u. 808). Auſser den bereits beschriebenen Doppelsalzen $Fe(CNS)_3.9\,KCNS + 4\,H_2O$ u. $Fe(CNS)_3.3\,KCNS$ sind die Körper $Fe(CNS)_3.9\,NH_4CNS + 4\,H_2O$, $Fe(CNS)_3.9\,NaCNS + 4\,H_2O$, $Fe(CNS)_3.9\,LiCNS + 4\,H_2O$ u. $Fe(CNS)_3.3\,NH_4CNS$ dargestellt worden. (A. **260**. 193—212. München. Lab. der Akademie der Wissensch.) BODLÄNDER.

Edw. A. Partridge, *Eine Wiederbestimmung des Atomgewichts des Kadmiums.* Das Metall wurde durch wiederholte Dest. im Vakuum gereinigt u. spektroskopisch die Abwesenheit von Beimengungen nachgewiesen. Die Bestimmung des Atomgewichts erfolgte nach drei Methoden, durch Umwandlung des Oxalats in Oxyd, durch Erhitzung u. durch Überführung des Sulfats und des Oxalats in das Sulfid durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome. Bei der ersten Methode wurde als Mittel aus 10 Versuchen die Zahl 111,8027 ± 0,010 mit einer Abweichung der beiden äuſsersten Werte voneinander um 0,075 erhalten; bei der zweiten ergab sich als Mittel aus 11 Versuchen 111,7969 ± 0,008 mit einer Maximalabweichung von 0,040, bei der dritten als Mittel aus 10 Versuchen 111,8050 ± 0,009 und der Maximalabweichung 0,062. Das Mittel aller 3 Reihen ist 111,8015 bezogen auf O = 16. Alle üblichen Vorsichtsmaſsregeln bei der Darst. der Salze, beim Glühen u. beim Wägen, wurden innegehalten, die Wägungen auf den leeren Raum reduziert. (Sil. **40**. 377—84; Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Bocquillon-Limousin, *Salze der Trichlorbuttersäure.* Die Analysen des von KRAMER u. PINNER dargestellten Trichlorbutyraldehyd lassen es unentschieden, ob die Verb. nicht Trichlorcrotonaldehyd ist, u. Vf. hat den Aldehyd durch Behandlung mit HNO_3 in die Säure übergeführt und deren Salze analysiert, um zu entscheiden, welcher Körper bei Einw. von Chlor auf Aldehyd entstehe. Die Analysen sprechen dafür, daſs Trichlorbutyraldehyd sich bildet. Das *Kupfersalz*, $C_8H_4Cl_3O_4CuHO$ (alte Äquivalentgewichte, was der neuen Formel $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Cu + H_2O$ entspräche; dieser Formel gemäſs ist auch die Zus. des wasserfreien Salzes vom Vf. berechnet, während der angegebene Gehalt an Krystallw. — 8,05% — zur Formel $(C_4H_4Cl_3O_2)_2 + 2H_2O$ führt. Ref.) ist blaugrün, F. 66°, l. in 4 Tln. W., 5 Tln. A., 5 Tln. Aceton, 7 Tln. Ä., 17 Tln. Chlf., 3 Tln. Glycerin von 100°, unl. in Bzn., CS_2, PAe. Das *Bariumsalz*, $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Ba + 6H_2O$ (neue Formel), F. 70°, ist ll. in W., wl. in A., Ä., Chlf., unl. in Bzn., CS_2, PAe. Das *Mangansalz*, $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Mn + 6H_2O$, F. 44°, ist l. in W., A., Ä., Chlf. u. Bzn. Das *Nickelsalz*, $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Ni + 4H_2O$, bildet grüne, bei 53° schm. Nadeln und ist l. in W., A. u. Aceton, unl. in Chlf. und Bzn. (JPCh. [5.] **22**. 455—58.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz, *Über das mit dem Glykolid isomere Anhydrid der Diglykolsäure.* Von keiner der drei Verbb. Diglykolsäure, $HOCO—CH_2—O—CH_2—CO_2H$, Thiodiglykolsäure, $HOCO—CH_2—S—CH_2—CO_2H$ u. Diglykolamidsäure, $HOCO—CH_2—NH—CH_2—CO_2H$, war bis jetzt ein Anhydrid bekannt. Vf. gelang es nun in Gemeinschaft mit FERNAND BIERNAUX, das *Diglykolsäureanhydrid*: $O<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>O$ (F. 97°, K. 120°, bei 120 mm, weiſse, seideglänzende, spieſsige Krystalle aus Chlf., wl. in Ä.) aus der Diglykolsäure (F. 148°, Prismen aus Ä., sehr wl. in Chlf.; erhalten nach HEINTZ aus monochloressigsaurem Calcium u. Chlorcalcium u. Ausfällen des Calciums mit der berechneten Menge Oxalsäure), sowohl durch Destillation unter vermindertem Druck (Wasserabspaltung bei cca. 200°), als auch dadurch zu gewinnen, daſs die Säure mit Acetylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entw. gekocht wurde. Das Diglykolsäureanhydrid geht mit W. leicht in Diglykolsäure über, giebt in äth. Lsg. mit Anilin (äquimolekulare Menge) *Diglykolanilsäure*, $C_{10}H_{11}O_4N$ (F. 118°, prachtvolle Krystalle) u. ist der erste Vertreter einer seither noch nicht bekannten Körperklasse. Als Ätheranhydrid vereinigt das Diglykolsäureanhydrid in sich den Charakter des gewöhnlichen Methyläthers mit dem Charakter des Essigsäureanhydrids u. nähert sich dem Bernsteinsäureanhydrid u. dem Glutarsäureanhydrid insofern, als es bei der Aufnahme von W. oder Anilin nicht wie das Essigsäureanhydrid zerfällt. Das Diglykolsäureanhydrid ist mit dem Glykolid I, mit dem noch nicht bekannten Äthylenäther der Oxalsäure II, mit Fumar- u. Maleïnsäure isomer:

I. $O<\begin{matrix}CH_2—CO\\CO—CH_2\end{matrix}>O$ II. $O<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CO—CO\end{matrix}>O.$

Es sind sechsgliedrige Ringe aus vier Kohlenstoffatomen u. zwei Sauerstoffatomen, von welchen man, wenn man sich die CO-Gruppen in CH_2-Gruppen umgewandelt denkt, zu Diäthylenoxyd gelangt. Befindet sich in letzterer Verb. an Stelle von einem Sauerstoffatome eine NH-Gruppe, so hat man das Diäthylenimidoxyd (KNORR's Morpholin). Sind an Stelle der zwei Sauerstoffatome zwei NH-Gruppen, so resultiert das Diäthylendiimid (das Piperazin von MERZ). (A. **259**. 187—93. 6/9. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ludwig Wolff, *Über Glyoxylpropionsäure und einige Abkömmlinge derselben.* Beim Studium der Angelicalactone war Vf. schon früher (A. **229**. 266; B. **20**. 425.) zu Br- substituierten Lävulinsäuren gelangt u. hatte für die zuerst aus dem Br-Substitutionsprod. des α-Angelicalactons erhaltene Monobromlävulinsäure die Konstitution $CH_3CO.CHBr.COOH$ bewiesen. Auch β-Bromlävulinsäure hatte Vf. direkt aus Br- u. Lävulinsäure dargest. Von der in berechneter Menge bei der Bromierung der Lävulinsäure erhältlichen *Dibromlävulinsäure*, F. 114—115°, wuſste man nur, daſs sich 1 Br an dem β C-Atom befinde, weil dieselbe auch aus β-Bromlävulinsäure u. Br entsteht. Da die α-β-Dibromlävulinsäure, $CH_3CO.CHBr.CHBr.COOH$, verschieden ist von der Dibromlävulinsäure, so bleibt für die Struktur der letzteren nur folgende Alternative: $CH_3CO—CBr_2—CH_2—COOH$ oder $CH_2Br—CO—CHBr—CH_2—COOH$. Einw. von Alkalicarbonaten führte zu keinem Entscheid. Längere Einw. von sd. W. veranlaſste folgende Zers.:

$$C_5H_8O_3Br_2 + H_2O = C_5H_6O_4 + 2HBr; \ (C_5H_6O_4 \text{ firnisartige Säure}),$$
$$C_5H_6O_3Br_2 + H_2O = \underset{\text{Diacetyl.}}{C_4H_6O_2} + 2HBr + CO_2.$$

Gemäſs dieser Rk. wäre die Säure $C_5H_6O_4$ als Diacetylcarbonsäure zu betrachten und der Dibromlävulinsäure die Formel: $CH_3.CO.CBr_2.CH_2.COOH$ beizulegen. Da erstere sich bei der Oxydation nicht in Essigsäure u. Malonsäure zers. u. kein Dioxim (I) lieferte, sondern nur Resultate zu Gunsten der Formel (II) lieferte, so nennt Vf. die Säure den Halbaldehyd der α-Ketoglutarsäure, *Glyoxylpropionsäure*, indem er die Gruppe —CO—COH mit *Glyoxyl* bezeichnet. Mit $KMnO_4$ oxydiert, liefert die Säure lediglich Bernsteinsäure u. CO_2 (III) u. mit NH_2OH das *Dioxim* (IV).

I.
$$\begin{array}{l} CH_3—C\text{NOH} \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C\text{NOH} \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2—COOH \end{array};$$

II.
$$\begin{array}{l} CO—COH \\ | \\ CH_2—CH_2—COOH \end{array};$$

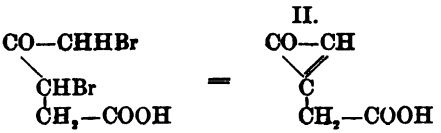
III.
$$\begin{array}{l} CO—COH \\ | \\ CH_2—CH_2—COOH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2—CH_2—COOH \end{array} + CO_2;$$

IV.
$$\begin{array}{l} C\text{HNOH} \\ | \\ C\text{NOH} \\ | \\ CH_2—CH_2—COOH \end{array}.$$

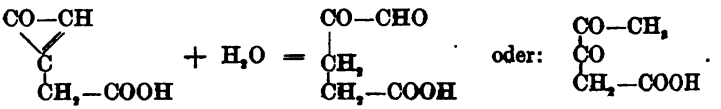
Die Bildung der Glyoxylpropionsäure neben Diacetyl aus Dibromlävulinsäure — die Entstehung der ersteren schlieſst die Ggw. eines CH_2 aus, während diejenige des letzteren die Existenz eines CH_3 fordert — vermochte Vf. nicht aufzuklären, da die Vermutung, daſs die Dibromlävulinsäure, aus Lävulinsäure u. Br, ein Gemisch von zwei Säuren, $CHBr_2—CO—CH_2—CH_2—COOH$ u. $CH_3—CO—CBr_2—CH_2—COOH$, oder verschieden sei von der aus β-Bromlävulinsäure u. Br erhaltenen Dibromlävulinsäure, sich als irrig erwies. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Säuren zeigten stets F. 114—115° und erwiesen sich nach LINCK's krystallographischen Messungen als völlig einheitlich u. als völlig identisch. Die beiden Formeln: I. $CH_3—CO—CBr_2—CH_2—COOH$ u. II. $CH_2Br—CO—CHBr—CH_2—COOH$, bleiben demnach bestehen. Bei der Zers. mit W. entsteht vermutlich zunächst eine Art Trimethylenverbindung, welche die Elemente des Wassers unter Sprengung des Ringes an der doppelten Bindung auf zweierlei Weise aufnimmt:

$$\begin{array}{l} CO—CHH_2 \\ \quad\diagdown \\ \quad\ CBr_2 \\ \quad\ | \\ \quad\ CH_2—COOH \end{array} = \text{I.}\ \begin{array}{l} CO—CH \\ \quad\diagdown\!\!\diagup \\ \quad\ C \\ \quad\ | \\ \quad\ CH_2—COOH \end{array} + 2HBr;$$

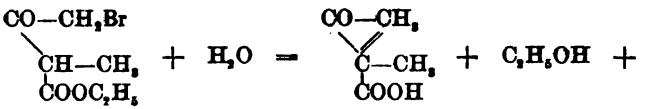
II.



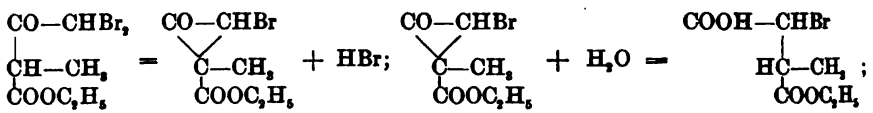
ferner:



Hieraus wäre die Bildung von Diacetyl aus der Carbonsäure verständlich. Eine Sprengung der einfachen Bindung unter Wasseraufnahme erscheint nicht als plausibel, da Glutakonsäure oder der Halbaldehyd der β-Ketoglutarsäure hätten entstehen müssen. Vf. weist darauf hin, daſs man auf die Möglichkeit einer Halogenwasserstoffabspaltung, wie bei der Dibromlävulinsäure, auch bei anderen halogenhaltigen Verbb. Rücksicht zu nehmen haben werde, u. daſs die Bildung der Tetrinsäure, Oxytetrinsäure u. ihrer Homologen in den Rahmen dieser Rk. gehöre:



Tetrinsäure

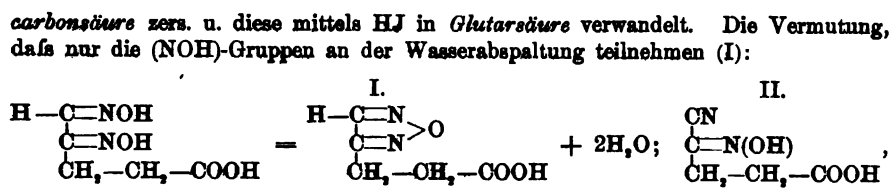


Oxytetrinsäure = Mesakonsäure.

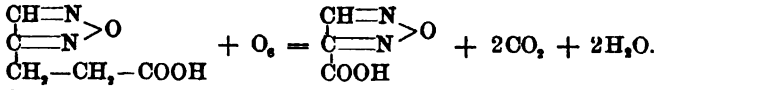
Trifft die vom Vf. gegebene Erklärung der Rk. nicht zu, so muſs die Dibromlävulinsäure als sog. tautomere Verb. aufgefaſst werden, die sich gegen W. so verhält, als wenn ihr gleichzeitig die Formeln: $CHBr_2—CO—CH_2—CH_2—COOH$ u. $CH_3CO—CBr_2—CH_2—COOH$ (oder auch $CH_3—CO—CHBr—CHBr—COOH$) zukämen, was Vf. für sehr bedenklich hält.

Glyoxylpropionsäure, Darst., wie oben angegeben. Firnis. Wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche, ammoniakal. Ag-Lsg. u. $HgCl_2$-Lsg. (zu Hg_2Cl_2). Die Salze des Ba, Ca u. Zn sind ll. in W. u. amorph, ebenso das Ag-Salz. Wird durch $KMnO_4$ glatt zu Bernsteinsäure und CO_2 oxydiert. Bildet beim Stehen mit NH_2OH leicht *γ-δ-Diisonitrosovaleriansäure*, weiſse Prismen, F. 136°, ll. in A. u. h. W., swl. in CS_2 u. Chlf. Einbasische Säure. Ba-Salz: $(C_5H_7N_2O_4)_2Ba + 2H_2O$, ll. in h. W. $FeCl_3$ giebt mit der Säure kirschrote Färbung. Wird durch $KMnO_4$ in Bernsteinsäure, HCN u. HNO_2 zers. Konstitution (IV). Glyoxylpropionsäure konnte aus der Dioximsäure nicht regeneriert werden. Beim Erhitzen der letzteren mit konz. H_2SO_4 entsteht eine einbas. Säure, $C_5H_6N_2O_2$, F. 86°, u. 1 Mol. H_2O. Die neue Säure geht durch Einw. von k. NaOH oder NH_3 in die isomere *Nitrosocyanbuttersäure* über, enthält also noch die normale Kette von 5 C-Atomen. Beim Sd. mit Alkalien ergiebt diese NH_3 und *Nitrosoglutarsäure*, $COOH—C(=NOH)—CH_2—CH_2—COOH$, welche, mit Sn u. HCl reduziert, *γ-Amidoglutarsäure* liefert, die mittels HNO_2 in *γ-Hydroxylglutarsäure* übergeführt wird. Letztere wurde in W. und *Butyrolakton-γ-*

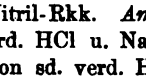
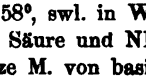
carbonsäure zers. u. diese mittels HJ in *Glutarsäure* verwandelt. Die Vermutung, daſs nur die (NOH)-Gruppen an der Wasserabspaltung teilnehmen (I):



steht im Einklange mit der Einw. des Alkalis, welche auf einer Ringsprengung und Wanderung eines H-Atoms an O beruht (II). $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. wandelt die Anhydridsäure in eine neue Säure $C_5H_2N_2O_3$ (ll. in W. u. Ä.; Blättchen, F. 107°), die sich gegen k. u. sd. NaOH wie die Anhydridsäure verhält. Die Anhydridsäure enthält daher kein CH_2, sondern einen Atomkomplex: $\begin{matrix}CH{=}N\\CH{=}N\end{matrix}\!>\!O$, den Vf. vom Furfuran ableitet u. *Furazan* nennt. Die Anhydridsäure nennt Vf. *Furazanpropionsäure* (Furazandimethylencarbonsäure). Die Oxydation derselben verläuft wie folgt:



Furazanpropionsäure.

Das von Auwers und V. Meyer erhaltene Anhydrid des Benzildioxims, dem diese Forscher die Formel: $\begin{matrix}C_6H_5C{=}N\\C_6H_5C{=}N\end{matrix}\!>\!O$ zuerteilen, faſst Vf. als *Diphenylfurazan* auf, obwohl es durch sd. Alkalien nicht verändert wird. *Furazanpropionsäure*, groſse Blätter, F. 86°, ll. in A., Ä., Chlf. u. h. W., swl. in k. W., CS_2 u. Lg. Sd. W., verd. HCl, HNO_3 u. Br. in Chlf. sind ohne Ew. *Ca-Salz*, $(C_5H_5N_2O_3)_2Ca + 2H_2O$, Nadeln, ll. in k. W. NH_2OH wirkt bei 50—60° ein, wandelt in Cyannitrosobuttersäure um. Acetanhydrid liefert *Furazanpropionsäureanhydrid*, $C_{10}H_{10}N_4O_5$, Blättchen, F. 67°. Die Anhydridbildung durch Acetanhydrid ist sehr bemerkenswert. Gegen Säuren sehr beständig, wird die Furazanpropionsäure in alk. Lsg. leicht in die isomere *Nitrosocyanbuttersäure* zers. Glänzende Prismen mit 1 Mol. Krystallbenzol aus Bzl., F. 87°. Ll. in W., Ä. u. A., swl. in Bzl., Chlf. u. CS_2. Ca-Salz, $(C_5H_5N_2O_3)_2Ca + 2H_2O$, mikr. Nadeln, ll. in W. *Ag-Salz*, weiſser, flockiger Nd. *Anilid* (?), feine Nadeln, F. 137° (bezw. 184°). Mit konz. H_2SO_4 oder HCl 1—2 Minuten auf 50—60° erwärmt, darauf mit W. versetzt, gibt die Säure eine blaue Färbung, beim Umschütteln eine kirschrote Fl.; bei weiterem Zusatz von W. tritt Miſsfärbung und Abscheidung eines blauschwarzen Nd., mikr. Nadeln, l. in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Die Säure gibt die Nitril-Rkk. *Amidoxim*, spitze Nadeln, F. 158°, swl. in W., A., Ä. u. Chlf., ll. in verd. HCl u. Na_2CO_3-Lsg. Aus Na-Salz der Säure und NH_2OH dargest. Bei Einw. von sd. verd. HCl entsteht eine blauschwarze M. von basischen und sauren Eigenschaften, vermutlich ein Kondensationsprod. des Monamids der Nitrosoglutarsäure:  . *α-Nitrosoglutarsäure*: 
durch Sd. von Cyannitrosobuttersäure oder Furazanpropionsäure mit KOH-Lsg. etc. Prismen, F. 152° (u. CO_2-Einw.), zwl. in k. W., Ä., Chlf. u. Bzl., ll. in h. W. Die neutralen Alkalisalze sind ll. in W., diejenigen der Erdalkalien u. Schwermetalle swl. in W. Ba-Salz, $C_5H_5NO_5Ba + 1^1/_2H_2O$, Nadeln. Mit Acetanhydrid behandelt, liefert die Säure *Succinaminsäure*, $C_4H_7NO_3$, unter Abspaltung von CO_2. Breite, weiſse Nadeln, zl. in k. W., swl. in Ä., A., Chlf. u. Bzl., F. 157°. Wurde in Bernsteinsäure übergeführt. Die von Teuchert aus Succinimid u. $Ba(OH)_2$ erhaltene, über 300° schm.

Säure ist wohl nicht rein gewesen (A. **134**. 146). Die Succinaminsäure ist vermutlich infolge molekularer Umlagerung aus γ-Nitrosobuttersäure entstanden. Ähnliche Beobachtungen bei (NOH)-Verbb. machten V. MEYER, WARRINGTON und besonders BECKMANN (B. **19**. 988; **20**. 1507). — Durch Reduktion mit Sn und HCl geht die Nitrosoglutarsäure in *optisch inaktive Glutaminsäure*:

über. Das Hydrochlorat erwies sich als identisch mit dem Glutaminsäurehydrochlorat von HLASIWETZ und HABERMANN (A. **169**. 157) und als optisch inaktiv, während das Hydrochlorat der von RITTHAUSEN aus Eiweifs erhaltenen Glutaminsäure rechts dreht. Krystallographisch stimmen nach LINCK beide Hydrochlorate völlig überein, die Säuren selbst indessen nicht; die Cu-Salze sind verschieden l. Die inaktive Glutaminsäure schm. bei 198°, ist etwas leichter l. in W. als die aktive Säure. Der F. der letzteren wird sehr verschieden angegeben, 135—205,5°. Die inaktive Säure zers. sich beim Schm. unter Gas-Entw. in *Pyrrolidoncarbonsäure*, $C_5H_7NO_3$, glänzende Prismen, F. 182—183°, swl. in A., Ä., Chlf. u. Bzl. Diese Säure ist identisch mit der *Pyroglutaminsäure* von HAITINGER (MCh. **3**, 228), durch Erhitzen von aktiver Säure auf 180—190° erhalten, identisch ferner mit der *Glutaminsäure* SCHÜTZNBERGER's (An. [5]. **16**. 372), die v. LIPPMANN (B. **17**. 171 [Ref.]) in der Rübenmelasse auffand. Die Abspaltung von W. erfolgt jedenfalls wie bei anderen γ- und δ-Amidosäuren (vgl. TAFEL, SCHOTTEN, GABRIEL), und dem Anhydrid kommt die Formel:

zu. Die chemische Identität der synthetischen mit der aktiven Glutaminsäure zeigte sich auch darin, dafs beide unter Einw. von nasc. HNO_2 in *Butyrolacton-γ-carbonsäure*,

übergehen. RITTHAUSEN, DITTMAR und MARKOWNIKOFF wollten aus der aktiven Säure Hydroxyglutarsäuren erhalten haben. — In wss. Lösung geht die Lactonsäure teilweise in Hydroxyglutarsäure, letztere unter gleichen Umständen teilweise in Lactonsäure über. Die Lactonsäure geht beim Sd. der wss. Lsg. mit Carbonaten quantitativ in die neutralen hydroglutarsauren Salze über, beim Sättigen der k. Lsg. entstehen dagegen Salze der Zus. $(C_5H_8O_4)_2Ca + 2H_2O$, $(C_5H_8O_4)_2Zn + 2H_2O$ und $(C_5H_8O_4)_2Ba$; in wasserfreiem Zustande zweifellos Salze der Lactonsäure. *Neutrales hydroxyglutarsaures Ag*, $C_5H_6O_5.Ag_2$, entsteht durch Fällen der wss. Lsg. obiger drei Salze als schleimiger Nd. Butyrolactoncarbonsäure wird durch HJ (K. 127°) am Rückflufskühler in *Glutarsäure*, F. 98—98,5° übergeführt. (A. **260**. 79—136. 3/10. [8/8.] Strafsburg. Chem. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Hans Thierfelder, *Reduktion der Glykuronsäure durch Natriumamalgam*. Die früher (**87**. 843) begonnenen Unterss. hat Vf. nunmehr mit besseren Resultaten fortgesetzt. Reines glykuronsaures Natron wurde in wss. Lsg. mit Na-Amalgam unter zeitweiligem Abstumpfen der alk. Rk. behandelt, bis nach Wochen die Glykuronsäure verschwunden war. Nach Vollendung der Rk. wird filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit dem mehrfachen Volum A. versetzt. Die vom ausgeschiedenen Na-Sulfat abfiltrierte Lsg. wird unter Zusatz von Ba-Carbonat eingedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf ein kleines Volum eingeengt mit Schwefelsäure angesäuert und mit Ä, dem 20% A. zugesetzt war, ausgeschüttelt. Man erhält kleine, farblose, harte Krystalle, die, aus W. unkrystallisiert sich in der zu krystallographischen Messungen geeigneten Gröfse erhalten lassen. Krystallform rhombisch. Formel $C_6H_{10}O_6$. Es handelt sich also offenbar um das Lakton einer Säure $C_6H_{12}O_7$. Die Substanz hat einen schwach süfsen Geschmack, in W. ll., in k. A. wl., die wss. Lsg. reagiert vollkommen neutral, sie wird, wenn nicht zu verdünnt, durch Barytwasser gefällt, durch basisches Bleiacetat erst auf Zusatz

von Ammoniak, nicht gefällt durch Silbernitrat. Bei Ggw. von Alkali vermag sie Kupferoxyd in Lsg. zu halten, aber nicht zu reduzieren. F. bei raschem Erhitzen zwischen 178—180°. Von Salzen wurde das Baryt-, Kalk- und das Kalisalz dargestellt, es gelang indes bisher nicht, dieselben zur Krystallisation zu bringen. Formel des Kalksalzes $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. $[\alpha]_D$ des Laktons + 56,1. Die Lsg. zeigte frisch bereitet dieselbe Ablenkung wie nach längerem Stehen. $[\alpha]_D$ des Kalksalzes —14,45. Die aus dem Kalksalze dargestellte Säure ist inaktiv. Mit bekannten Säuren (Glykonsäure, Galaktonsäure, d-Mannonsäure) läfst sich die Säure nicht identifizieren. Weitere Unterss. müssen daher über die Natur der Säure Aufschlufs bringen. (Z. **15**. 71—76. 11/11. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

A. Haller und **A. Held**, *Die γ-Cyanacetessigäther und die entsprechenden Chlorimidäther*. In einer früheren Mitteilung (**89**. I. 463) haben Vff. gezeigt, dafs das Äthyl-γ-cyanacetoacetat durch Behandlung des Äthylmonochloracetoacetats mit Cyankalium entsteht:

$$CH_2Cl.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + CNK = CN.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + KCl.$$

Dieser Äther wurde damals durch eine Reihe von Rkk. in Citronensäure verwandelt, und die Vff. haben jetzt behufs genauerer Unters. diese Synthese wieder aufgenommen. Das Äthyl-γ-cyanacetoacetat bleibt immer mit etwas chlorhaltigem Ä. verunreinigt, von welchem es sich nicht befreien läfst. In diesem Zustande bildet es eine farblose, ölige Fl., welche sich am Lichte gelb färbt. Läfst man auf die Lsg. des Ä. in absolutem A. Salzsäure in der Kälte einwirken, so scheidet sich in den meisten Fällen Chlorammonium ab, und die Fl. enthält dann ein chlorhaltiges Öl und Acetondicarbonsäureäther. Scheidet sich kein Salmiak ab, so läfst sich aus dem Reaktionsprod. mit Ä. ein in weifsen Nadeln krystallisierender Körper ausziehen, dessen Formel $C_9H_{15}ClNO_4$ ist, und der nach seinen Eigenschaften das Chlorhydrat des Imidäthers des Acetondicarbonsäureäthyläthers ist:

$$C_2H_5.CO_2.CH_2COCH_2.CN + C_2H_5OH + HCl = C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2.C\begin{matrix}NHHCl\\OC_2H_5\end{matrix}$$

W. zers. diese Krystalle in Chlorammonium und in ein Öl, welches die Eigenschaften des Acetondicarbonsäureäthers darbietet.

$$C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2.C\begin{matrix}NHHCl\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O =$$
$$C_2H_5CO_2.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Sättigt man die methylalkohol. Lsg. des Äthyl-γ-cyanacetoncetats in der Kälte mit trockener HCl, so entsteht ein krystallinisches Prod., welches das Chlorhydrat des Methylimidäthers des Acetondicarbonsäureäthyläthers darstellt, verbunden mit einem Mol.HCl:

$$C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2.CN + CH_3OH + 2HCl = C_8H_{15}Cl_2NO_4.$$

Mit Silbernitrat giebt die Verb. die Hälfte ihres Chlors ab, die andere Hälfte kann man erst nach vorausgehendem Kochen mit Kali fällen. Kocht man dieselbe Verb. mit verd. und schwach angesäuertem A., so erhält man ein Ammoniaksalz und ein öliges, chlorhaltiges Prod.

Das Methyl-γ-cyanacetoacetat, $CH_3.CO_2.CH_2.CO.CH_2.CN$, wird wie das höhere Homologe dargestellt und bildet eine dickliche, farblose, aber rasch sich gelb färbende Fl. K. 217—218° unter normalem Drucke, 127—128° bei 20—30 mm Druck. Läfst man auf diesen Ä. unter denselben Umständen wie oben HCl einwirken, so entsteht das Chlorhydrat des Imidäthers des Acetondicarbonsäuremethyläthers, mit einem Mol. HCl verbunden:

$$CN.CH_2.CO.CH_2.CO_2CH_3 + CH_3OH + 2HCl = C_7H_{13}Cl_2NO_4.$$

Die Verb. ist l. in W. und A. Gegen Silbernitrat, Kali und angesäuerten A. verhält sich dieselbe wie in dem oben erwähnten Falle. Die Thatsache, daſs sich von den beiden Cl Atomen in $C_8H_{15}Cl_2NO_4$ und $C_7H_{13}Cl_2NO_4$ nur das eine leicht mit Silbernitrat entfernen läſst, das andere nicht, läſst sich durch Annahme der Formel:

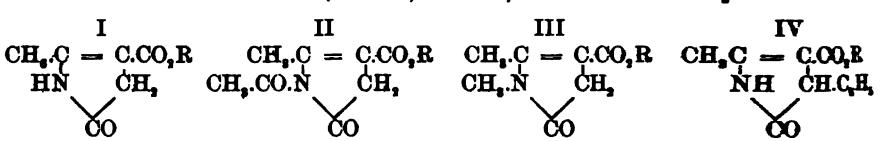
$$CH_3.CO_2.CH_2.CHOH.CHCl.C.NHHCl.OCH_3$$

oder

$$CH_3.CO_2.CHCl.CHOH.CH_2.C.NHHCl.OCH_3$$

erklären. (Cr. **111**. 647—50. [3/11*.].) SACHSSE.

William Orren Emery, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Acetbernsteinsäureester und substituierte Acetbernsteinsäureester.* Aus NH_3 und *Acetbernsteinsäureester* entsteht das von CONRAD u. EPSTEIN (**88**. 94) dargestellte Prod. $CH_3.\underset{NH_2}{C} = \underset{CH_2.CO_2R}{C}.CO_2R$, F. 62°, welches Vf. als Derivat der hypothetischen Äthylidenbernsteinsäure, $CH_3.CH:\underset{CH_2CO_2H}{C}.CO_2H$, auffaſst u. als *α-Amidoäthylidenbernsteinsäureester* bezeichnet. Nach C. HINTZE krystallisiert es rhombisch (a : b : c = 0,515 04 : 1 : 0,600 33). Mit Essigsäureanhydrid giebt es den *α-Acetylamidoäthylidenbernsteinsäureester* der Formel $CH_3.\underset{NH_2}{C} = \underset{CH_2.CO_2R}{C}.CO_2R$, ein Öl vom K_{11}. 175 u. 176° u. D^{20}_4. 1,128 73. Der nicht acetylierte Ester spaltet bei der Erhitzung A. ab u. geht in das *Laktam* (I) über, das in A. ll., in Ä. u. CS_2 wl. ist u. sich aus W. umkrystallisieren läſst, wobei es in Nädelchen vom F. 133—134° erhalten wird, während das Rohprod. der Dest. des Esters ursprünglich ein dickes Öl vom K_{13}. 195° ist, das schnell zu Nadeln erstarrt. Mit Essigsäureanhydrid bildet das Laktam ein *Acetylderivat* (II), F. 141—142°. Aus *Methylamin* u. Acetbernsteinsäureester wurden nicht die Zwischenprodukte der Rk., sondern direkt das *Laktam* III, F. 42°, erhalten, welches kein Acetylderivat liefert.



wodurch ein Beweis für die Richtigkeit der Laktamformeln anstatt der gleichfalls möglichen Laktimformeln für diese Verbb. geliefert ist. Das aus *Äthylamin* und Acetbernsteinsäureester entstehende Laktam hat F. 75—76°, das aus *Propylamin* u. dem Ester F. 50°, aus *Isobutylamin* F. 68°, K_{15}. 175°, aus *Amylamin* F. 51—52°. NH_3 giebt mit Methylacetbernsteinsäureester das *Laktam* des *α-Amidoäthylidenmethylbernsteinsäureesters*, $C_8H_{13}NO_3$, F. 127°, mit Phenylacetbernsteinsäureester das *Laktam* des *α-Amidoäthylidenphenylbernsteinsäureesters* (IV), F. 127—128°, u. ein bei 147—149° schm. Zwischenprod. unbekannter Zus.

So wie die Prod. der Einw. von NH_3, Methylamin u. Diäthylamin auf Acetessigester als Abkömmlinge des β-Amidocrotonsäureesters aufzufassen sind u. demgemäſs vom Vf. als β-Amido-, β-Methylamido- u. β-Diäthylamidocrotonsäureester bezeichnet werden, muſs auch das Einwirkungsprod. von Phenylhydrazin auf Acetessigester (vgl. KNORR **87**. 895) nicht als Hydrazon vom Buttersäureester abgeleitet werden, Formel I, sondern ist als β-Phenylhydrazidocrotonsäureester, Formel II, aufzufassen, weil symmetrisches Methylphenylhydrazin mit Acetessigester dasselbe Phenyldimethylpyrazolon,

das Antipyrin, bildet, das aus Phenylmethylpyrazolon u. Methyljodid entsteht. Es ist unwahrscheinlich, daſs Methylphenylhydrazin auf Acetessigester anders einwirken wird wie Phenylhydrazin. (A. **260**. 137—60. Bonn.) BODLÄNDER.

H. u. A. Malbot, *Bildung der Isopropylamine.* Vff. haben Isopropyljodid und wss. Ammoniak in äquimolekularen Verhältnissen bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° und über 100° aufeinander einwirken lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird fast nur Monoisopropylamin gebildet, aber die Umwandlung ist vollständig. Bei 100° ist die Einw. ebenfalls langsam, man erhält viel Monoisopropylamin mit etwas Diisopropylamin. Jodammonium, welches beim Arbeiten in der Kälte fehlt, tritt hier reichlich auf, seine Bildung steht mit der Entstehung von Propylen, die gleichzeitig beobachtet wird, in Beziehung. Über 100° (155—140° und 130—120°) bildet sich ebenfalls hauptsächlich Monoisopropylamin, mit einer sehr merkbaren, aber immer noch schwachen Menge von Diisopropylamin, aber die Menge des entstandenen Propylens ist viel bedeutender. Läſst man Isopropylchlorid auf wss. Ammoniak bei 140° einwirken, so erhält man dieselben Prodd., aber die Umwandlung ist sehr unvollständig, weil die entstandenen Isopropylamine zum Teil frei sind und wenig Affinität zu dem Ä. haben. (Cr. **111**. 650—52. [3/11*.].) SACHSSE.

O. Wallach, *Über die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome im Methylen.* Wie die Wasserstoffatome des Methylens durch Metalle ersetzbar werden, sobald das Kohlenstoffatom des Methylens direkt mit negativen Bestandteilen verbunden ist, so sind diese Wasserstoffatome leicht gegen negative Elemente, speziell gegen *Schwefel* austauschbar, wenn die CH_2-Gruppe an *basische* Radikale gebunden ist. So reagieren: 1. Benzylanilin (1 Mol.) u. Schwefel (2 At.) beim Erhitzen (220°) bis zur Beendigung der lebhaften H_2S-Entwickelung nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2NH.C_6H_5 + S_2 = H_2S + C_6H_5.CSNH.C_6H_5.$$

Das *Thiobenzanilid* (F. 98—99°, gelbe Prismen) entsteht hierbei in so glatter Rk., daſs diese Umsetzung zu dessen Darstellungsmethoden gezählt werden muſs. Wird Benzylanilin mit Schwefel auf zu hohe Temperatur (250—260°) oder zu lange erhitzt, so erhält man direkt das *Benzenylamidothiophenol*, $C_6H_5.C\leqslant^{S}_{N}>C_6H_4$ (F. 115°, farblose Krystalle aus Essigäther, Geraniumgeruch), das Umwandlungsprod. des Thiobenzanilids. 2. Tetramethyldiamidodiphenylmethan (50 g) u. Schwefel (15 g) liefern beim Erhitzen (230°, 35—40 Min., bis zur Beendigung der Gasentwickelung) nach der Gleichung:

$$CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + S_2 = H_2S + CS[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$

Tetramethyldiamidothiobenzophenon (F. 194 bis gegen 200°, tiefrote Nadeln), welches nach dieser Methode wohl am bequemsten gewonnen wird. Dasselbe erwies sich identisch mit dem in neuerer Zeit (**87**. 1036; **88**. 148. 149) näher unters. Thioketon 3. Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$ (2 Mol.) und Schwefel (1 Mol.) liefern beim Erhitzen (180°) in analoger Rk. *Thiobenzamid*, $C_6H_5.CSNH_2$ (F. 115°). 4. Selen tritt sehr viel schwieriger in Wechselwirkung, u. wird z. B. Benzylamin durch dasselbe gar nicht angegriffen. 5. Brom (3,5 ccm) mit Tribenzylamin (10 g) in Eglsg. (20 ccm) in Rk. gebracht, liefert das Bromadditionsprod. $(C_6H_5.CH_2)_3N.Br_2$ (F. 157—159°, goldgelbe Nadeln aus Bzl.), u. findet Substitution von H durch Br nicht statt. Das Additionsprodukt wird durch W. u. Erhitzen im Dampfstrome in Benzaldehyd u. Salze des Dibenzylamins u. Tribenzylamins zers., indem das Brom augenscheinlich die Wasserstoffatome einer Methylengruppe leicht herausnimmt, u. aus dem Tribenzylamin bei Ggw. von W. Benzaldehyd u. Dibenzylamin entsteht:

$$(C_6H_5.CH_2)_3N + Br_2 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)_2.NH + C_6H_5.CHO + 2HBr.$$

6. Benzylamin u. Brom scheiden ein rotes Öl aus, das beim Erwärmen mit Natronlauge *Benzonitril*, beim Schütteln mit Natronlauge (unter Abkühlung) den Körper

$C_6H_5.CH_2.NH_2.Br_2$ (F. 143°, hochrote Krystalle) liefert, der sich beim Erwärmen mit W. oder A. in Benzonitril u. bromwasserstoffsaures Benzylamin zersetzt:

$$2C_6H_5.CH_2.NH_2.Br_2 = C_6H_5.CN + C_6H_5.CH_2.NH_2.BrH + 3HBr.$$

Diese Rk. ist eine Umkehr der Rk., welche durch Wasserstoffzufuhr aus Nitrilen primäre Basen entstehen läfst. Durch Brom sowohl, wie durch Schwefel können demnach primäre Basen wieder in Nitrile zurückverwandelt werden. (A. **259**. 300—9. 6/9. [2/8.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

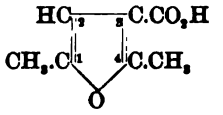
Carl Paal, *Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen aus γ-Diketonen und γ-Ketonsäuren.* (Fortsetzung.) Wie erwähnt, lassen sich die γ-Ketonsäuren der Formel $R.CO.\overset{|}{C}H.\overset{|}{C}H.CO_2H$ in Oxythiophen- u. Thiophenderivate überführen. γ-Ketonsäuren gewann Vf. einerseits aus Natriummalonsäureäther u. Phenacylbromid, andererseits aus Natriumäthylmalonsäureäther u. Phenacylbromid. Natriummalonsäureester u. Bromacetophenon reagieren nach C. A. BISCHOFF (B. **16**. 1044) unter Bildung von *β-Benzoylisobernsteinsäureester* u. infolge Entstehung von Dinatriummalonsäureester und Einw. von Bromacetophenon (nach PAAL, KÜES, STRASSER, **88**. 39) auch von *Diphenacylmalonsäureester* nach den Gleichungen:

I. $C_6H_5.CO.CH_2Br + NaCH(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaBr.$

II. $2C_6H_5.CO.CH_2Br + 2NaCH(CO_2.C_2H_5)_2 = (C_6H_5.CO.CH_2)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaBr.$

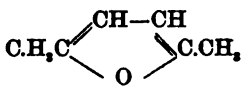
Das Reaktionsprod., ein gelbes, schweres Öl, liefert beim Verseifen mit kalter verd. Kalilauge: *β-Benzoylisobernsteinsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)$, (F. 178—179° unter Aufschäumen, weifse Nädelchen aus W., ll. in Ä., A., sd. W., h. Eg.), resp. deren Kaliumsalz, während der Diphenacylmalonsäureester ungelöst zurückbleibt. Derivate der β-Benzoylisobernsteinsäure: 1. *Silbersalz*, $C_{11}H_8O_5Ag_2$, weifse Nädelchen, wl. in sd. W.; 2. *Diäthyläther*, $C_{15}H_{18}O_5$, schwach gelbl., dickes Öl; 3. *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}N_2O_4$ (F. 120°, unter Gasentwickelung, weifse Nadeln aus verd. A., wl. in Ä.). Die β-Benzoylisobernsteinsäure geht beim Erhitzen über ihren F. unter CO_2-Entwickelung in *Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (F. 116°, weifse Nadeln oder Blätter aus W.) über, von welcher Vf. u. a. das *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (F. 63—65°, weifse Nädelchen, ll. in A., Bzl., wl. in A.) u. das *Oxim*, $C_{10}H_{11}NO_3$ (F. 128°, erweicht bei 95°, gelbliche Blättchen aus W., ll. in A., Eg.) darstellte. — Aus Natriumäthylmalonsäureäther und Phenacylbromid (Bromacetophenon) gelangt man zum *β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäureester* (Phenacyläthylmalonsäureäther), $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$, (gelbliches, resp. farbloses, dickflüssiges Öl, dest. unter Zersetzung, l. in A., Ä. etc.), welcher durch Verseifung die *β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure*, $C_{13}H_{14}O_5$ (F. 150° unter CO_2-Abspaltung, weifse Nädelchen oder Blätter, wl. in h. W. u. Bzl., ll. in Ä., A., Eg., Chlf.) liefert. Derivate der β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure: 1. *Kaliumsalz*, $C_{13}H_{12}O_5K_2$, weifse Blättchen, ll. in A. u. W.; 2. *Calciumsalz*, $C_{13}H_{12}O_5Ca + H_2O$, weifse Blättchen aus verd. A.; 3. *Hydrazon*, $C_{25}H_{26}N_4O_3$ (F. 132°, weifse Nädelchen aus Bzllsg.), unter Einw. von zwei Molekülen Phenylhydrazin in Eglsg. — Beim Erhitzen der Dicarbonsäure über ihren F. 150° erhielt Vf. die *β-Benzoyl-α-äthylpropionsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH.(C_2H_5).CO_2H$ (F. 81 bis 83°, Krystalle aus Eg. oder Bzllg.), deren *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ca.H_2O$, in weifsen Blättern krystallisiert, u. deren *Äthylester*, $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$, ein gelbliches Öl ist. — In dem Abschnitte über Furfuransynthesen werden zunächst diejenigen Bildungsweisen erwähnt, welche nicht in direktem Zusammenhange mit den Synthesen aus γ-Diketonen stehen. Solche sind u. a.: a. Bildung von Brenzschleimsäure und Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure) aus Isozuckersäure (TIEMANN u. HAARMANN, B. **19**. 1257); b. Synthese hochmolekularer Furfurane bei Einw. der Alkaliphenolate auf Chloracetessigäther und wasserentziehender Mittel (HANTZSCH, B. **19**.

1290; C. **87**. 86; G. NUTH, **87**. 847); c. Bildung von Hexylenpseudoxyd (Dimethyltetrahydrofurfuran) durch Wasserabspaltung aus dem Hexylenglykol (WURTZ, An. (4.) III. 129). — Die Entstehung eines Furfuranderiv. aus γ-Diketonen beobachtete Vf. zuerst bei dem Acetonylacetessigäther, $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_3$ (WELTNER, B. **17**. 66), welcher beim Behandeln mit Mineralsäuren (rauchende Salzsäure) in *Pyrotritarsäureäthyläther*, $C_7H_7O_3(C_2H_5)$, (K. 205—210°, gelbes Öl von anisartigem Geruche) übergeht. Durch Verseifung des Esters mit alkoh. Kali resultiert die *(1-4)-Dimethylfurfuran-(3)-carbonsäure* (Pyrotritarsäure, Uvinsäure):

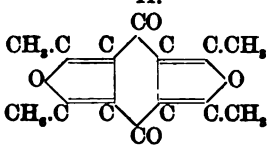


(F. 136—137°, farbl. Nadeln, übereinstimmend mit den früheren Angaben). Die Pyrotritarsäure (WISLICENUS, STADNICKY, HARROW, BÖTTINGER) enthält kein Hydroxyl, wird durch Natriumamalgam etc. nicht reduziert (keine ungesättigte Ketonsäure), liefert mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin keine Verb., so daſs Vf. derselben obige Formel giebt. Derivate der Pyrotritarsäure: 1. Tetrabromderiv., $C_7H_4Br_4O_3$ (F. 161—162°, Prismen aus Bzl.), mittels Bromdämpfen u. trockener Säure unter HBr-Entwickelung. 2. Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid, $C_6H_3Br_5O.CO_2H$ (F. 179—180°, schwach bräunliche Kryställchen aus Bzl. mit etwas Lg., ll. in Eg., unl. in W., Lg.), erhalten aus der vorigen Verb. mittels überschüssigen Broms. 3. Pentabrompyrotritarsäure, $C_6H_2Br_5O.CO_2H$ (F. 197°, lanzettförmige Krystalle aus CS_2-Lg.), aus der Tetrabromverb. u. Brom durch Erhitzen (100°, 1 Std., Einschmelzrohr). — Die Pyrotritarsäure zerfällt bei der Dest. zum Teil in Kohlensäure u. *(1-4)-Dimethylfurfuran* I (K. 94°, farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Fl., unl. in W.), zum Teil unter Wasserverlust (entsprechend der Bildung des Anthrachinons aus Benzoësäure) in *Uvinon* II, (F. 247,5°, gelbl. Nadeln aus sd. Eg.):

I.

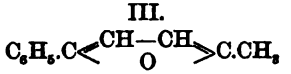


II.

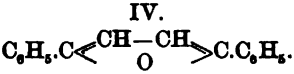


Direkt erhielt Vf. Dimethylfurfuran beim Erhitzen von Acetonylaceton mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink). Wie Acetonylaceton verhält sich auch Phenacylaceton, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ u. Diphenacyl, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, indem aus ersterem *(1-4)-Phenylmethylfurfuran* III (F. 41—42°, K. 235°, weiſse Nadeln aus verd. A., unl. in W., ll. in Ä., A. etc.), aus letzterem *(1-4)-Diphenylfurfuran* IV (F. 91°, K. 343—345°, Blätter oder Nadeln aus verd. A., unl. in W., ll. in Ä., A., Eg., Bzl., Lg.) entsteht:

III.



IV.



Geht man von den Carbonsäuren der beiden Diketone aus, so entstehen die entsprechenden Furfurancarbonsäureäther, die durch Verseifung in die Carbonsäuren, u. diese durch CO_2-Abspaltung in die freien Furfurane übergehen: 1. Aus Phenacylacetessigäther entsteht beim Kochen mittels HCl der *(1,4)-Phenylmethylfurfuran-(3)-carbonsäureäther* (gelbliches Öl), aus diesem mittels alkoh. Kali die *(1,4)-Phenylfurfuran-(3)-carbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_3$ (F. 180—181°, weiſse Nadeln aus verd. A., Bzl., PAe., ll. in Ä., A. etc.), aus dieser am besten bei der Dest. über erhitztem Zinkstaub (1,4)-Phenylmethylfurfuran (s. o.). 2. Aus Phenacylbenzoylessigäther entsteht in analoger Weise *(1,4-)Diphenylfurfuran-(3-)carbonsäureäther*, $C_{19}H_{16}O_3$ (F. 82°, farblose

Nadeln aus A., unl. in W., wl. in A., ll. in Ä.), aus diesem *Diphenylfurfurancarbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_{13}$ (F. 217°, weiſse Nadeln aus verd. A.), aus dieser *(1,4)-Diphenylfurfuran* (s. o.). Schlieſslich erhielt Vf. Furfuranderivv. beim Erhitzen der Phenylacetylenacetessigsäure (s. o.) u. Phenylacetylenbenzoylessigsäure (s. o.) mit Mineralsäuren, wobei sie sich in die entsprechenden isomeren Furfurancarbonsäuren umlagern. Die Umlagerung erklärt sich durch Aufnahme von W. u. Abspaltung desselben in anderem Sinne z. B. nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.C{\equiv}C.CH(CO_2H).CO.CH_3 + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3 =$$
$$C_6H_5.C{<}\begin{matrix}CH-C-CO_2H\\ O\end{matrix}{>}C.CH_3 + H_2O.$$

Diese Furfurancarbonsäuren erwiesen sich als identisch mit den aus den γ-Diketoncarbonsäureäthern erhaltenen. Derivate obiger Körper: 1. Pentabrom-(1,4)-dimethylfurfuran, $C_6H_3Br_5O$ (F. 179—180°, weiſse Nadeln aus Bzl.-Lg.). 2. Oktobromuvinon, $C_{14}H_4Br_8O_4$, rotgelbe Prismen. 3. Bromphenylmethylfurfurantetrabromid, $C_{11}H_9OBr_5$ (F. 208—210°, schwärzt sich bei 200°, kleine, broncefarbige Blättchen, in h. Ä., h. A. unter Zers. l.), mittels überschüssigen Broms in der Kälte. 4. *(1,4-)Tetrahydrophenylmethylfurfuran*, $C_{11}H_{14}O$ (K. ca. 230—235°, farbloses, leicht bewegliches Öl von eigentümlichem Geruche; unl. in W., mischbar in allen Verhältnissen mit Ä., A., Bzl., Chlf., PAe.), erhalten durch Einw. von metallischem Natrium auf eine absolute alkoh. Lsg. von Phenylmethylfurfuran. 5. *(1,4-)Diphenyltetrahydrofurfuran*, $C_{16}H_{16}O$ (K. 320—322°, farbloses, dickflüssiges Öl, unl. in W., mischbar in allen Verhältnissen mit organischen Lösungsmitteln), erhalten aus Diphenylfurfuran (h. alkoh. Lsg.) u. metall. Natrium. (Forts. folgt.) (Habilitationsschr. Erlangen.) WACHTER.

Däumichen, *Über Dextran.* Vf. isolierte Dextran aus Osmosezucker u. fand die Angaben SCHEIBLER's über die reine Verb. bestätigt. Bei zweitägigem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 im Wasserbade erhielt er nur wenig Dextrose, bei sechsstdg. Sd. mit verd. H_2SO_4 unter Druck im Salzbade war die Verzuckerung vollständig. Die Oxydation nach CREYDT ergab Zuckersäure u. weiterhin Oxalsäure. Aus der Lsg. in verd. Alkali fällt A. eine flockige, käsige *K.-Verb.*, die frisch gefällt in W. ll. ist, bei 100° getrocknet aber spröde u. hornartig wird u. sich dann nur wenig, unter starkem Aufquellen, l. Sie ist unbeständig und scheint durch die CO_2 der Luft schon zers. zu werden. Das Dextran bildet ein *Triacetat*, weiſs, amorph, unl. in W., über 250° schm., sowie ein *Tribenzoat*, weiſs, amorph, F. 210—220°, unl. in W., A. u. Ä., l. in Anilin u. sd. Eg.; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht. (ZZInd. **40**. 701; ChZ. **14** Rep. 300.) HEFELMANN.

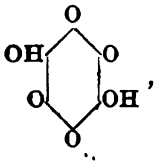
Wegner, *Über Dextran.* Vf. stellte Dextran aus Hefe nach der Angabe SCHEIBLER's für Froschlaich in groſser Menge dar. Es ist weiſs, amorph, unl. in A., mit W. zu einer opalisierenden Lsg. aufquellend, neutral, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, giebt aber mit stark alk. Cu-Lsg. einen himmelblauen Nd., zeigt in 1%iger Lsg. etwa $[\alpha]_D = +285{,}7$, zers. sich bei 200°, giebt, nach CREYDT's Vorschrift oxydiert, nur Oxalsäure, liefert mit Bleiessig einen voluminösen Nd., mit Bleizucker eine milchige Trübung, und zwar in der Hitze sofort, in der Kälte allmählich. — HERZFELD bemerkt hierzu, daſs, da wohl die Zellsubstanz verschiedener Gärungsprozesse bei gleicher Behandlung Dextran giebt, von einer Dextrangärung des Pilzes Leukonostoc nicht gut gesprochen, auch aus dem Vorhandensein von Dextran auf Ggw. jenes Pilzes nicht geschlossen werden kann. (ZZInd. **40**. 789; ChZ. **14**. Rep. 300.) HEFELMANN.

Herzfeld, *Über Parapektinsäure.* Vf. vers., die bei seinen Diffusionsvers. erhaltene Pektinsubstanz aus dem Pb-Salz zu isolieren, was mit H_2S (wegen zu trüber Filtrate) nicht, leicht aber mit Oxalsäure gelang. Erwärmt man eine möglichst konz.

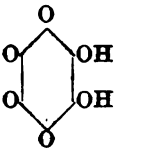
wss. Pektinlsg. mit 5 ccm konz. HCl auf 100 ccm Fl., 5 Min. auf 70°, so scheidet sich nach einigen Stunden ein weißes Pulver ab, das man nach mehreren Tagen abfiltrieren kann. Die mit viel 90%igem A. gewaschene, über H_2SO_4 in vacuo und bei 100° getrocknete M., die Parapektinsäure, ist rein weiß, sehr hart, l. sich unter Aufquellen in h. W., klar nur bei Zusatz von etwas NH_3 oder Alkali, giebt mit $CuSO_4$ einen blauen Nd., mit Bleiessig u. Bleizucker weiße Gallerten, mit Barytwasser ein unl. Ba-Salz, und enthält: 41,16; 41,22; 43,55% C; 5,79; —; 5,60% H; 1,13; 0,50; 0,80% Asche, entspr. FREMY's Werten. Die nicht genau studierte Oxydation mit HNO_3 ergab in maximo 33,02% Schleimsäure. 1 g mit 4 Tropfen NH_3 zu 100 ccm gel. polarisieren nach rechts 14,60; für 26 g berechnet sich die Drehung 379 (3,79 mal größer als die des Rohrzuckers). Die Trennung der Pektinstoffe in Galaktose, bezw. Schleimsäure, u. Arabinose liefernde gelang nicht vollständig. Gewisse Pektinstoffe werden aus wss. Lsg. durch Bleiessig u. durch A. nicht gefällt, auch sind deren Pb-Salze in überschüss. Bleiessig nur wl. (ZZInd. **40**. 687; ChZ. **14**. Rep. 300.)

HEFELMANN.

R. Nietzki, *Über die Konstitution der Rhodizonsäure. Rhodizonsäure* ist früher von NIETZKI und BENCKISER als Dioxydichinon erkannt worden. Wahrscheinlich erschien die Formel:



, während NEF (**90**. II. 550) sich für die Formel



ausspricht. Vf. hatte diese Formel auch bereits erörtert (LADENBURG, Handwörterbuch VI. 214) u. hält sie nunmehr für die wahrscheinliche. Mit der symmetrischen Formel fallen die hieraus zu Gunsten der diagonalen Benzolformel gezogenen Schlüsse. (B. **23**. 3136—41. 12/11. [27/10.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

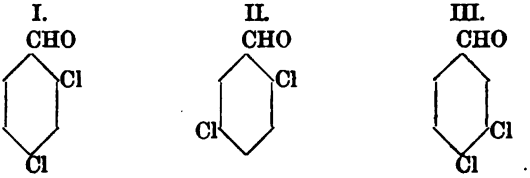
W. Städel u. **Adalbert Kolb**, *Nitro-m-kresole.* Die Nitrierung des m-Kresols liefert (A. **217**. 51) ein mit Wasserdämpfen flüchtiges u. ein nicht flüchtiges Mononitrokresol. Käufliches, aus Steinkohlenteer gewonnenes m-Kresol liefert beim Nitrieren fast nur flüssige Prodd., weshalb Vff. reinstes, aus Thymol durch Behandeln mit P_2O_5 dargestelltes Präparat verwendeten. Die Nitrierung des m-Kresols geschah durch Eintragen einer Eg.-Lsg. desselben (140 g m-Kresol, 140 g Eg.) in eine abgekühlte (—15°) Mischung von Salpetersäure (D. 1,5, 200 g) u. Eg. (400 g), u. wurden hierbei von Mononitro-m-kresolen an nicht flüchtigem Prod. die Hälfte, an flüchtigem der vierte Teil vom Gewichte des angewandten m-Kresols erhalten: a. *Nicht flüchtiges Nitro-m-kresol*, $C_6H_3.C^1H_3.O^2H.N^6O_2$ (F. 129°, weiße Nadeln oder bräunliche Säulchen aus W.; weiße, rhombische Prismen aus Bzl., ll. in h. W., Bzl., Chlf., Ä., A.), ist eine schwache Säure, löst K_2CO_3 unter CO_2-Entwickelung, liefert ein in gelben Nadeln krystallisierendes Ammoniumsalz, resp. Bariumsalz, u. ein in gelben Blättchen krystallisierendes Natrium-, resp. Kaliumsalz. Derivate desselben: 1. *Äthyläther*, $C_9H_{11}NO_3$ (F. 53—54°, farblose Nadeln aus verd. A., Lg.), mittels Silbersalz u. Jodäthyl, identisch mit dem durch Nitrierung des Äthyl-m-kresyläthers erhaltenen Prod. (STÄDEL, EDW. KAYSER, B. **14**. 1132). 2. *o-Nitro-m-toluidin*, $C_6H_3.C^1H_3.N^2H_2.N^6O_2$ (F. 134°, safrangelbe Nadeln aus W., ll. in A., Ä., h. W.), erhalten durch Erhitzen (140—150°) des Nitro-m-kresoläthyläthers (F. 53—54°) mit konz. wss. Ammoniak (D. 0,9), liefert o-Nitrotoluol, ist identisch mit dem von BEILSTEIN u. KUHLBERG beschriebenen Nitro-m-kresol. 3. *Amido-m-kresol*, $C_6H_3.C^1H_3.O^2H.N^6H_2$ (F. 174° unter Schwarzfärbung, hellgraues, krystallin. Pulver), erhalten durch Reduktion der Nitroverb. mit Sn + HCl, liefert mit Acetanhydrid das *Acetamido-m-kresol*, C_6H_3-

$CH_3.OH.NH.C_7H_5O$ (F. 125°, weiſse Blättchen aus Bzl.). 4. *Methylchinonchlorimid*, $(C_6H_3.CH_3)<^{O}_{NCl}$ oder $(C_6H_3.CH_3)<^{O}_{NCl}$ (F. 75°, goldgelbe Säulchen aus A.), erhalten aus salzsaurem Amido-m-kresol (2%ig. Lsg.) u. konz. Chlorkalklsg., beweist durch seine Entstehung die p-Stellung des NH_2 zu OH, u. somit die des NO_2 zu OH im nicht flüchtigen Nitro-m-kresol. 5. *Dinitro-m-kresoläthyläther*, $C_6H_2.C^1H_3.(NO_2)^{4.6}(OC_2H_5)^3$ (F. 97°, weiſse Nadeln aus A., ll. in Ä., A.), erhalten aus dem Mononitroäther mittels HNO_3 (rauchend). 6. *Dinitro-m-toluidin*, $C_6H_2.C^1H_3.N^3H_2.N^4O_2.N^6O_2$ (F. 195°, gelbe Krystalle aus Xylol), erhalten aus dem Dinitroäther und wss. Ammoniak bei 100°, liefert das gewöhnliche α-Dinitrotoluol, $C_6H_2.C^1H_3.N^4O_2.N^6O_2$, woraus sich die Formeln für das Dinitrotoluidin (F. 195°) u. den Äther (F. 97°) ableiten. 7. *Trinitro-m-kresoläthyläther*, $C_6H.C^1H_3(NO_2)_3^{2.4.6}(OC_2H_5)$ (F. 75°, Nadeln oder Säulchen aus A.), erhalten mittels rauchender HNO_3. 8. *Trinitrotoluidin*, $C_6H(CH_3)^1(NO_2)_3^{2.4.6}(NH_2)^3$ (F. 136°, Krystalle aus A.), erhalten aus vorigem Ä. mittels Ammoniak in alkoh. Lsg.). Beide Trinitroverbb. sind identisch mit den von Nölting u. E. von Salis (B. **15**. 1858) beschriebenen Körpern. b. *Flüchtiges Nitro-m-kresol*, $C_6H_2.C^1H_3.O^2H.N^4O_2$ (F. 56°, monokline, gelbe Tafeln aus Ä., sehr wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.), liefert ein in roten Nadeln krystallisierendes Kalisalz (sehr ll. in W.). Derivate desselben: 1. *Nitro-m-kresoläthyläther*, $C_6H_2(CH_3)^1(OC_2H_5)^3(NO_2)^4$ (F. 50—51°, weiſse Nädelchen aus verd. A.). 2. *Nitro-m-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^3(NO_2)^4$ (F. 109°, goldgelbe Blättchen aus W., Bzl., Chlf., Nadeln aus Xylol, Tafeln aus Ä.), erhalten aus dem vorigen Ä. mittels wss. Ammoniaks bei 140—150° (8 Std.), liefert p-Nitrotoluol. 3. *Dinitro-m-kresoläthyläther*, $C_6H_2(CH_3)^1(OC_2H_5)^3(NO_2)_2^{4.6}$ (F. 97°), identisch mit dem oben sub a. 5 angeführten Ä. 4. *Dinitro-m-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^3(NO_2)_2^{4.6}$ (F. 194°), identisch mit der sub a. 6 erwähnten Verb. Die Darst. beider Dinitroverbb. ist analog derjenigen der oben beschriebenen. 7. *Trinitro-m-kresoläthyläther*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_3^{2.4.6}(OC_2H_5)$ (F. 75°), ebenfalls mit der Verb. sub a. 7 identisch. (A. **259**. 208—27. 6/9. [19/6.] Darmstadt. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) Wachter.

H. Erdmann und **E. Schwechten**, *Über gechlorte Abkömmlinge des Benzaldehyds*. In Fortsetzung der Arbeiten von Erdmann und Kirchhoff (A. **247**. 366) über die Synthese von Naphtalinderivaten aus gechlorten Benzaldehyden machten die Vff. die Wahrnehmung, daſs über letztere Körper bis jetzt nur sehr mangelhafte und unsichere Angaben vorliegen. Von Monochlorbenzaldehyden waren nur die o- und p-Verb., von Dichlorbenzaldehyden ebenfalls nur zwei Isomere bekannt. (H. II. Aufl. **3**. 21.) Die Vff. erhielten den p-Chlorbenzaldehyd, und ebenso die bisher nur als Öle bekannten m- und o-Verb., in Krystallen. Die Dichlorbenzaldehyde erwiesen sich durchweg als bei gewöhnlicher Temperatur feste, leicht krystallisierende und leidlich luftbeständige Körper. Völlig luftbeständig sind auch die ausgezeichnet krystallisierenden Oxime der Chlorbenzaldehyde, die sich mit Säuren leicht in ihre Komponenten spalten und zur Darst. der reinen Chlorbenzaldehyde geeignet sind. Bei Einw. von HCl auf die äth. Lsg. des m- und p-Chlorbenzaldoxims werden letztere, völlig analog dem α-Benzaldoxim selbst (Beckmann, B. **20**. 2766), in die Hydrochlorate isomerer, höher schm., sich aber beim Erhitzen sehr leicht wieder in die α-Verbb. umwandelnder β-Oxime übergeführt, während das o-Chlorbenzaldoxim eine entsprechende Umwandlung nicht erfährt. Da auch Goldschmidt aus anderen o-substituierten Benzaldehyden nur je ein Oxim erhalten hat, so scheint die von Hantzsch jüngst mit Vorbehalt ausgesprochene Regel, daſs o-Verbb. nur eine Reihe von Oximen liefern, sicher bewiesen zu sein. Die Hydrochlorate derjenigen Dichlorbenzaldoxime, welche ein Cl-Atom in o-Stellung zum Formyl enthalten (2-4- u. 2-5-Dichlorbenzaldoxim), gleichen dem salzsauren o-Chlorbenzaldoxim und sind sl. in Ä. Das m-p- oder 3-4-Dichlorbenzaldoxim liefert dagegen ein swl. Hydrochlorat, das sich von einem isomeren

β-Oxim ableitet. Beim Sd. der gechlorten Benzaldehyde mit Acetanhydrid entstehen meist leicht in die Komponenten zers. Acetate. Mit Succinanhydrid reagieren die Aldehyde leicht und alle in gleicher Weise. 1. *Monochlorbenzaldehyde. o-Chlorbenzaldehyd.* Von HENRY aus Salicylaldehyd, von STUART aus o-Chlorzimmtsäure erhalten. Wird am besten nach ERDMANN und KIRCHHOFF (A. **247**. 368) durch Verseifen von o-Chlorbenzalchlorid mit Oxalsäure oder dem vierfachen Gew. schwach rauch. Schwefelsäure dargest. Fl., erstarrt zu weifsen Nadeln, F. —3 bis —4,5°, K. 213—214°. Liefert schon in der Kälte mit $NH_2OH.HCl$ *o-Chlorbenzaldoxim*, in Ä. ll. dicke, stark lichtbrechende Prismen, F. 75—76°. Nach L. MILCH, bei monosymmetr. Aufstellung b (010) $\infty\breve{P}\infty$, m (110) ∞P, n (120) $\infty\breve{P}2$, q (011) $\breve{P}\infty$, a : b : c = 0,499 26 : 1 : 0,482 56; $\measuredangle$ b n = 44° 56′. Wird durch sd. verd. H_2SO_4 in NH_2OH und o-Chlorbenzaldehyd zurück verwandelt. *Hydrochlorat*, Krystallpulver von saurer Rk., l. in viel Ä., liefert mit überschüss. Sodalsg. das Oxim. *Acetal*, feine Nadeln, swl. in A. und Chlf., F. 205—206°. *m-Chlorbenzaldehyd.* Von H. MÜLLER durch Chlorieren von Benzaldehyd bei Ggw. von W. entziehenden Mitteln (DRP. 30 329. 12/6. 83), von MEISTER, LUCIUS und BRÜNING (DRP. 31 842. 5/8. 84) nach T. SANDMEYER's aus m-Amidobenzaldehyd dargest. Das nach ersterem Verf. gewonnene Prod. ergab bei der Kondensation mit Bernsteinsäure und Dest. der entstandenen Chlorphenylparakonsäure ein Gemisch des bei 94° schm. 3-Chlor-8-naphtols mit 2-Chlor-8-naphtol, F. 123°, ist demnach ein Gemisch von m- und p-Chlorbenzaldehyd. BEILSTEIN und KUHLBERG (A. **147**. 354) erhielten beim Chlorieren von Benzaldehyd schon p-Chlorbenzoësäure. Die Vff. stellen die m-Verb. dar durch Red. von 50 Tln. m-Nitrobenzaldehyd mit 225 Tln. $SnCl_2$ in 300 Tl. rauch. HCl, anfangs unter Eiskühlung, Zersetzen der verd. Lsg. mit einer Lsg. von 23 Tln. NaOH in 90 Tln. W., Einlaufenlassen der erhaltenen Verb. $CHO.C_6H_4.N{=}NCl$ in salzsaure Cu_2Cl_2-Lsg. und Dest. des m-Chlorbenzaldehyds mit Wasserdämpfen. Wasserhelle Prismen, F. 17—18°, K. 213—214°, gleich demjenigen der Isomeren. *m-Chlor-α-benzaldoxim.* Weifse Krystalle, l. in A., F. 70—71°. *Salzsaures m-Chlor-β-benzaldoxim*, wie eingangs erwähnt, dargest. Schneeweifse Krystalle, luftbeständig, von saurer Rk., F. 130—140 *m-Clor-β-benzaldoxim.* Durch Eintragen des Hydrochlorats in überschüss. Sodalsg. Stark glänzende Prismen, F. 115—116°. Beim Schm. tritt Rückverwandlung in α-Oxim ein. Beim Erhitzen mit mit verd. H_2SO_4 verhalten sich α- und β-m-Chlorbenzaldoxim wie o-Chlorbenzaldoxim. — *p-Chlorbenzaldehyd.* Von BEILSTEIN und KUHLBERG (A. **147**. 354) unrein, von JACKSON und WHITE (B. **11**. 1043) rein erhalten, F. 47,5°, K. 210—213°. Die Vff. fanden den K. 213—214° und verfuhren bei der Darst. nach ERDMANN u. KIRCHHOFF (A. **247**. 367). *p-Chlor-α-benzaldoxim.* Weifse, in Ä. sll. Krystalle, F. 106—107°. *Salzsaures p-Chlor-β-benzaldoxim.* Glänzende Prismen von saurer Rk., F. 100—110°. *p-Chlor-β-benzaldoxim.* Breite, flache Prismen, schm. beim raschen Erhitzen bei 140°, die geschmolzene M. ist reines α-Oxim. — *p-Chlorphenylisokrotonsäure*, $C_6H_4Cl.CH{=}CH.CH_2.COOH$, entsteht beim Erwärmen von p-Chlorphenylparakonsäure, solange noch CO_2 entweicht. Aus dem Na-Salz durch HCl als weifse, kleine Nädelchen, F. 108—109° abgeschieden. Über K. erhitzt, spaltet sich W. ab, und es entsteht 2-Chlor-8-naphtol. Na-Salz mit 2 Mol. H_2O, Prismen, zwl. in W. — 2. *Dichlorbenzaldehyde. Darst.* Reine Dichlortoluole wurden in Dichlorbenzalchloride und letztere nach dem Verf. der Bad. Anilin- und Sodafabrik (DRP. 32 238; B. **18**. (Ref.) 470) in Dichlorbenzaldehyde übergeführt. *2-4-Dichlorbenzaldehyd.* Ausbeute etwas über 100 g aus 200 g Dichlorbenzalchlorid. Weifse Prismen, F. 70—71°. *2-4-Dichlorbenzaldoxim* (I), seidenglänzende, verfilzte Nadeln, F. 136—137°. *Hydrochlorat*, sll. in Ä., F. 133,5°. *Acetal*, Blättchen, F. 221—222°, swl. in Lösungsmitteln. *2-5-Dichlorbenzaldehyd* (II), identisch mit dem Dichlorbenzaldehyd von GNEHM (B. **17**. 752). Flüchtig mit Wasserdämpfen, sll. in CS_2, Eg., Chlf., Ä. und A. Nadelbüschel, F. 57—58°, l. in konz. H_2SO_4 mit olivengelber Farbe. *Disulfitverb.*, ll. in W. Leicht in Tetrachlorindigo,

nach GNEHM, überzuführen. 2-5-Dichlorbenzaldehyd, in welchem eine m-Stellung zum CHO noch frei ist, liefert beim Nitrieren ausschließlich o-Nitroaldehyd nach GNEHM. Die Vff. führten die Verb. durch $KMnO_4$ in die GNEHM'sche Dichlorbenzoësäure und letztere in festes p-Dichlorbenzol, F. 53—54°, über; BEILSTEIN (H. II. Aufl. **3.** 21) vermutet irrtümlich, daſs die beiden Cl-Atome zum CHO in m-Stellung stehen. *2-5-Dichlorbenzaldoxim*, weiſse Nadeln, F. 124—125°; *Hydrochlorat*, Nädelchen, sll. in Ä. — *3-4-Dichlorbenzaldehyd* (III), F. 43—44°. Das von BEILSTEIN (A. **152**. 229) erhaltene Prod., F. 68°, ist unreiner 2-4-Dichlorbenzaldehyd, F. 70—71°. *3-4-Dichlor-*



α-benzaldoxim, kleine Krystalle aus h. W., F. 114—115°. *Salzsaures 3-4-Dichlor-β-benzaldoxim*, kleine Krystalle, sll. in Ä., F. ca. 150°. *3-4-Dichlor-β-benzaldoxim*, feine Nädelchen, schm. über 120°. Der Aldehyd wird, analog dem vorigen, in o-Dinitrochlorbenzol, F. 43°, übergeführt. — 3. *Dichlorphenylparakonsäuren*, $C_{11}H_8Cl_2O_5$. Darst. und Eigenschaften ganz analog den Monochlorphenylparakonsäuren (A. **247**. 368). *2-4-Dichlorphenylparakonsäure*. Ausbeute aus 125 g 2-4-Dichlorbenzaldehyd 135 g Rohsäure. L. in 140 Tln. h. W.; weiſse, glänzende Blättchen, F. 164,5—165,5°. Färbt sich braun beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4. *Ba-Salz*, Prismen, ll. in h. W. *2-5-Dichlorphenylparakonsäure*, $C_{11}H_8Cl_2O_5 + H_2O$. Aus 100 g Aldehyd 134 g Rohsäure. Seideglänzende Blättchen, F. 197—198°, spaltet von 212° an CO_2 ab. *3-4-Dichlorphenylparakonsäure*, $C_{11}H_8Cl_2O_5$. Aus 180 g Aldehyd 227 g Rohsäure. Weiſse Nadeln, F. 136—137°, spaltet von 170° an CO_2 ab. — 4. *Dichlorphenylisokrotonsäuren*, aus den eben beschriebenen Dichlorphenylisokrotonsäuren erhalten (vgl. oben); gehen beim weiteren Erhitzen in die entspr. Dichlor-α-naphtole über. *2-5-Dichlorphenylisokrotonsäure*, weiſse Prismen aus CS_2, F. 120—121°. Giebt 2-4-Dichlor-8-naphtol, F. 132°. *2-5-Dichlorphenylisokrotonsäure*, weiſse Prismen aus CS_2, F. 148—149°. Liefert 1-4-Dichlor-8-naphtol, F. 114—115°. *3-4-Dichlorphenylisokrotonsäure* ist schwer darst., da sie überaus leicht die Naphtalinkondensation eingeht. Weiſse, glänzende Nädelchen, swl. in W., F. 63—64°. Im Röhrchen erhitzt, giebt sie in alk. Lsg. mit 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure die Naphtol-Rk. Dokumentiert ihre unsymmetr. Struktur, indem sie bei der Dest. zwei Isomere liefert, 1-2-Dichlor-8-naphtol und 2-3-Dichlor-8-naphtol, die sich durch Lg. trennen lassen. Beiläufig erwähnen die Vff., daſs man bei allen Substanzen, welche Na-Verbb. liefern (Carbonsäuren, Sulfosäuren, Phenolen etc.), Halogene und Schwefel durch Verbrennen der Substanz mit schm. Salpeter und Ätznatron im Silbertiegel, Lösen der Schmelze und Fällen der sauer gemachten Lsg. mit $AgNO_3$, bezw. $BaCl_2$ bequem bestimmen kann. — Die aus den Dichlorbenzaldehyden erhaltenen Dichlornaphtalinderivate wollen die Vff. später beschreiben. (A. **260**. 53 bis 78. 3/10.) HEFELMANN.

Fr. Rüdorff, *Chemische Analyse auf gewogenem Filter*. Vf. bedient sich der mit HCl oder HCl und HFl ausgewaschenen SCHLEICHER und SCHÜLL'schen Filter, bringt ein solches in ein cylindrisches Trockengläschen mit eingeschliffener Kappe, setzt das Glas mit dem Filter in einen vorher auf die gewünschte Temperatur erwärmten RÜDORFF'schen Trockenschrank und legt den Deckel auf den Schrank. Nach 30 Minuten nimmt Vf. das Glas aus dem Schranke und setzt sofort den Deckel auf. Das geschlossene Glas bleibt 30 Minuten der Abkühlung ohne Anwendung eines Exsikkators überlassen, die letzten zehn Minuten in dem Wagekasten, und dann wird

gewogen. Der Nd. auf dem Filter wird auf dem Trichter in einem Trockenschranke bei 100° getrocknet, sodann wird das Filter mit dem Nd. in das Wägeglas gebracht und etwa 30 Minuten derselben Temperatur wie vorher das Filter ausgesetzt. Das Glas wird aus dem Trockenschranke genommen, sofort mit dem Deckel verschlossen und nach genau 30 Minuten Stehens an der Luft, die letzten zehn Minuten im Wagekasten, gewogen. (Die vom Vf. an Stelle der aufeinander geschliffenen Uhrgläser vorgeschlagenen Trockengläser sind wohl längst schon in allgemeinem Gebrauche. Trocknen von Filter und Nd. bei 100° ist in vielen Fällen nicht ausreichend. Der Ref.) (ZAng. 1890. 633.) HEFELMANN.

E. Heilmann, *Über m-Xylalphtalid und seine Derivate.* Im Anschluſs an die früheren Arbeiten von GABRIEL auf diesem Gebiete (vgl. H. II. 1148) hat Vf. nach:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O + COOH.CH_2.C_6H_4CH_3 = CO_2 + H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}C:C_6H_4CH_3\\CO\end{matrix}\rangle O$$

Phtalsäureanhydrid und m-Toluylessigsäure unter Zusatz von $^1/_{50}$ Natriumacetat aufeinander wirken lassen und die Verb. $C_6H_4\langle\begin{matrix}C:CH.C_6H_4CH_3\\CO\end{matrix}\rangle O$, welche Vf. *m-Xylalphtalid* nennt, mit 64% vom berechneten erhalten, Nadeln aus A., F. 152—153°, wl. in h. A., Ä., Bzl., Chlf. etc., KHO bildet *die Carbonsäure des m-Methyldesoxybenzoins*, $C_6H_4(COOH)CO.CH_2.C_6H_4CH_3$. Säulen aus verd. A., F. 111—112°, welche mit Hydroxylamin das *Oximidolakton der m-Xylylphenylacetoxim-o-carbonsäure*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C-CH_2.C_6H_4.CH_3\\CO-O\end{matrix}\rangle N$, Nadeln aus stark verd. A., F. 133—134° bilde. NH_3 erzeugt das Amid der Methyldesoxybenzoincarbonsäure, welche leicht unter Abspaltung von W. in *m-Xylalphtalimidin* übergeht, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C=CH.C_6H_4CH_3\\CO\end{matrix}\rangle NH$. Letztere Verbindung wird in Benzollösung (3:30) durch salpetrige Säure in Nitroxylalphtalimidin, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C=C(NO_2)C_7H_7\\CO\end{matrix}\rangle NH$, gelbe Nadeln aus h. A., F. 157—158°, übergeführt, aus Xylalphtalid entsteht durch N_2O_3, *Xylalphtaliddinitrür*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(NO_2)-CH(NO_2).C_7H_7\\CO\end{matrix}\rangle O$, rhomboëdrische Tafeln aus Eg., F. 133° unter Zers. Kocht man das Dinitrür mit verd. A., so bildet sich Äthylnitrit und Nitroxylalphtalid, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C=C(NO_2)C_7H_7\\CO\end{matrix}\rangle O$ gelbe Nadeln, aus sd. 96%igem A., F. 144° u. Zers. Dieses liefert beim Erhitzen mit Kalilauge eine Lsg., welche voraussichtlich die Verb. $C_6H_4\langle\begin{matrix}COK.CK(NO_2)C_7H_7\\CO\end{matrix}\rangle O$ enthält und mit HCl Phtalsäureanhydrid und *m-Toluylnitromethan*, $C_8H_9NO_2$, Öl, bildet. Erhitzt man Nitroxylalphtalid auf 190°, so tritt momentane Zerlegung in Phtalsäureanhydrid und m-Toluylisocyanat ein.

Synthese des m-Tolylisochinolins. Nitroxylalphtalid wird durch roten P und sd. HJ (K. 127°) in *Isoxylalphtalid*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH:C.C_7H_7\\CO-O\end{matrix}\rangle$, Säulen, F. 92—93°, verwandelt, welches durch alkoh. NH_3 in *Isoxylalphtalimidin*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH:CC_7H\\CO-NH\end{matrix}\rangle$, Nadeln, F. 196°, swl. in A., Ä., Bzl., dieses durch $POCl_3$ in *(3)m-Tolyl-(1)-Chlorisochinolin*,

$C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C.C_7H_7 \\ CCl:N \end{matrix}$, Nadeln, F. 33—44°, übergeht. Durch Reduktion dieser Chlorverbindung mit rotem P und HJ bei 170° entsteht schliefslich m-Tolylisochinolin $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C.C_7H_7 \\ CH:N \end{matrix}$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 51—52°. (B. **23**. 3157—68. 12/11 Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Alfred Delisle, *Über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren I.* Die Arbeit wurde in der Absicht unternommen, von Ketosulfiden, Verbb., die die Gruppen C-S-C u. CO enthalten, ausgehend, zu Thiophenderivaten zu gelangen. Das *Acetonylphenylsulfid* $C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_3$, wurde durch Rk. von Thiophenolnatrium mit Monochloraceton dargestellt; es hat F. 34—35°, K. 268—296°, D_4. 1,2444, ist in k. W unl., in h. W. wl., mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Die Molekulargröfse wurde durch eine kryoskopische Bestimmung bestätigt; die Krystalle sind rhombisch oder monoklin. Die Kaliumdisulfitverb. krystallisiert aus A. mit einem Molekül Krystallalkohol, das Phenylhydrazid, $C_{15}H_{16}SN_2$, hat F. 82,5°. Durch Behandlung mit CNH u. Verseifung des Nitrils entsteht die *α-Oxy-β-thiophenylisobuttersäure*, $C_6H_5.S.CH_2.\underset{COOH}{C(OH)}CH_3$, F. 97°, deren Silbersalz wasserfrei, deren Kalk- u. Barytsalz mit einem Molekül W. krystallisieren. Durch Oxydation der Sulfidsäure mit Permanganat in ammoniakalischer Lsg. entsteht die *α-Oxy-β-phenylsulfonisobuttersäure*, $C_6H_5.SO_2.CH_2.\underset{COOH}{C(OH)}CH_3$, F. 120—121°, deren Kaliumsalz mit 2, und deren Kalksalz mit einem Molekül W. krystallisiert.

Durch Oxydation des Acetonylphenylsulfids in CS_2-Lsg. mit Permanganat entsteht *Acetonylphenylsulfon*, $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.CH_3$, F. 56—57°, und daneben benzolsulfosaures Kali. Durch Reduktion mit Natriumamalgam zerfällt das Acetonphenylsulfid in Aceton und Thiophenol, durch welche Spaltung die Unmöglichkeit erwiesen wurde, zu Thiophenylderivaten aus symmetrischen Diketosulfidverbb. zu gelangen. Durch Kalilauge wird das Acetonylphenylsulfid in Thiophenol u. Acetylcarbinol gespalten, von denen aber nur das erstere isoliert werden konnte. Brom bildet das Substitutionsprod. C_9H_9BrSO, das in nicht ganz reiner Form erhalten wurde. Mit $HgCl_2$ entsteht eine Doppelverb. des Acetonylphenylsulfids, u. in Ggw. von absolutem A. tritt der Rest HgCl unter Abspaltung von HCl in das Radikal ein, doch konnte das Reaktionsprod. nicht in reiner Form erhalten werden. — Das *Acetonyl-p-tolylsulfid* aus der Natriumverb. des p-Toluylsulfohydrats u. Chloraceton bildet ein Öl vom K_{15}. 150—151° u. $D^{11,5}$. 1,0986; das Phenylhydrazid hat F. 61—62°. In allen Rkk. zeigt der Körper grofse Übereinstimmung mit dem niederen Homologen. (A. **260**. 250—68. Karlsruhe.) BODLÄNDER.

A. Michaelis und **A. Schenk**, *Über die Einwirkung von Phosphorchlorür auf tertiäre aromatische Amine.* MICHAELIS und dessen Schüler hatten früher gezeigt (A. **212**. 204; B. **20**. 1718; **21**. 1494), dafs sich der Rest des Phosphorchlorürs, PCl_2, den die Vff. *Chlorphosphin* nennen, leicht in aromatische KW-stoffe mit Hilfe von $AlCl_3$ einführen läfst. Dasselbe ist den Vff. auch bei den tertiären aromatischen Aminen gelungen. Verbb. von der Zus. $PCl_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, $PCl_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2$ etc. erwiesen sich als sehr reaktionsfähig, jedoch als weniger beständig als die entsprechenden Verbb. der KW-stoffe, da sie durch HCl-Gas und auch schon durch W. zers. werden unter Rückbildung des tertiären Amins. Gut charakterisiert sind die der phosphorigen Säure entsprechenden phosphinigen Säuren, z. B. $H_2O_2P.C_6H_4N(CH_3)_2$, während die Phosphinsäuren, $(OH)_2PO.C_6H_4N(CH_3)_2$, weit schwerer darst. sind als diejenigen der KW-stoffe. Sehr beständig dagegen sind diejenigen Derivate, bei denen

Cl des Restes PCl_2 durch KW-stoff-Reste ersetzt ist, wie z. B. $(CH_3)_2P.C_6H_4N(CH_3)_2$; diese verhalten sich durchaus wie die Phosphine der KW-stoffe.

1. *Derivate des Dimethylanilins. Dimethylamidophosphenylchlorid* (Dimethylanilinchlorphosphin), $Cl_2P.C_6H_4N(CH_3)_2$. Aus $C_6H_5N(CH_3)_2.PCl_3$ u. $AlCl_3$ erhalten. Schwachgelbe, hygroskopische Tafeln, F. 66°, K. 120 mm 250°, swl. in PAe.Cl in Bzl. u. PCl_3. W. zers. die Verb. in salzsaures Dimethylamin, in das Hydrochlorat der Dimethylamidophosphenyligen Säure, HCl und H_3PO_3. Entsteht auch aus *p-Quecksilberdimethylanilin* u. PCl_3 nach der Methode von MICHAELIS u. GRAEFF (A. **181**. 280) *p-Quecksilberdimethylanilin (Dimethylamidoquecksilberdiphenyl)*, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, nach der Methode von DREHER und OTTO (A. **154**. 93) dargest., krystallisiert, wie Triphenylmethan, mit einem Molekül C_6H_6; F. 169°, swl. in A. u. Ä.; ll. in Bzl. u. Chlf. Liefert bei Einw. von PCl_3 Dimethylanilinchlorphosphin u. $HgCl_2$. — *Cl* und *Br* werden von Dimethylanilinchlorphosphin leicht absorbiert: $Cl_4PC_6H_4N(CH_3)_2$ u. $Br_2Cl_2PC_6H_4N(CH_3)_2$; *HCl* bildet erst Chlorhydrat, zers. dann in salzsaures Dimethylanilin u. PCl_3. *Dimethylamidophosphenylige Säure*, $H_2PO_2.C_6H_4N(CH_3)_2$ (F. 162°), ll. in W. Bei der trockenen Dest. in $C_6H_5N(CH_3)_2$, P u. PH_3 zers. Hydrochlorat, Na- (2 Mol. H_2O), K-, Cu- u. Pb-Salz werden beschrieben. Die Säure kondensiert sich leicht mit Benzaldehyd u. HCl zu einer Isomeren oder einem Gemisch zweier Isomeren der Leukobase des *Malachitgrüns*, $C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$; Öl. Zn-Doppelsalz des mit PbO_2 dargest. Farbstoffes löst sich mehr als doppelt so schwer als das des käuflichen Malachitgrüns; färbt Wolle heller u. gelber wie letzteres. *Dimethylamidophenylphosphinsäure*, $(OH)_2PO.C_6H_4N(CH_3)_2$; aus Na-Salz der vorigen Säure u. $HgCl_2$ dargest. krystallis. Öl, F. 133°, vermutlich Dimethylderivat der Amidophosphenylsäure von MICHAELIS u. BENZINGER (A. **188**. 275). — *Tertiäre Phosphorbasen.* Durch Einw. von Zn-Alkylen auf Dimethylanilinchlorphosphinderivate des Aminphosphins: $PH_2.C_6H_4.NH_2$. Geruch der Phosphine; verb. sich mit S, CS_2 u. Jodalkylen leicht, oxydieren sich an der Luft u. bei Ggw. von HgO zu festen Oxyden. *p-Phenylendimethylamindimethylphosphin*, $(CH_3)_2P.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Farblose, lichtbrechende Fl., K. 265°. *Oxyd*, $(CH_3)_2PO.C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O$ oder $(OH)_2(CH_3)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$, Nadeln, F. 62°. *Sulfid*, $(CH_3)_2PSC_6H_4N(CH_3)_2$, Nädelchen, F. 155°. *$CS_2$-Verbindung*, $(CH_3)_2P.C_6H_4N(CH_3)_2CS_2$, rotes Pulver, F. 162°. *Phosphoniumjodide*, $J(CH_3)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$ (F. 264°) und $JC_2H_5(CH_3)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$ (F. 199°). *p-Phenylendimethylamindiäthylphosphin*, $(C_2H_5)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$. Farblose Fl., K. 298°. *Oxyd*, Nadeln, F. 65°; *Sulfid*, weiße Krystalle, F. 148°; *CS_2-Verbindung*, rote Blättchen, F. 107°; *Phosphoniumjodide*, $JCH_3P(C_2H_5)_2C_6H_4N(CH_3)_2$ (F. 186°); $J(C_2H_5)_3PC_6H_4(CH_3)_2$ (F. 180°). *p-Phenylendimethylaminphenylphosphin*, $(C_6H_5)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$. Gelbe Krystalle, F. 152°. Derivate nicht näher studiert. Wird durch Erhitzen mit konz. HCl nicht entmethyliert, sondern in Diphenylphosphin u. Diphenylphosphinsäure übergeführt. Zum *Oxyd*, F. 183,5°, durch $FeCl_3$ oxydiert; *Sulfid*, F. 183°; *Phosphoniumjodid*, $JCH_3(C_6H_5)_2PC_6H_4N(C_2H_5)_2$, gelbes Öl, Oxyd desselb., F. 146°. *Hexamethylamidotriphenylphosphin*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3P$, von HANIMAN (B. **9**. 845) dargest., aber nicht unters. Feine Nadeln, F. 273°. Nebenprod. bei Darst. des Dimethylanilinchlorphosphins.

2. *Derivate des Diäthylanilins. Diäthylamidophosphenylchlorid*, $Cl_2PC_6H_4N(CH_3)_2$, dickes, rötliches Öl, ll. in Bzl., A. u. Ä.

3. *Derivate d. Methylbenzylanilins. Methylbenzylamidophosphenylchlorid*, $Cl_2PC_6H_4N(CH_3)C_7H_7$, dickes Öl, K. 305—306°. *Methylbenzylamidophenylphosphinige Säure*, $H_2O_2PC_6H_4N(CH_3)C_7H_7$, feine Nädelchen, F. 96°. Kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd. Na-Salz mit zwei Molekülen H_2O.

4. *Derivate des Äthylbenzylanilins. Äthylbenzylamidophosphenylchlorid*, $Cl_2PC_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$, Öl.

5. *Derivate des Methyldiphenylamins. Methylphenylamidophosphenylchlorid*,

$Cl_2PC_6H_4N(CH_3)C_6H_5$, Öl. *Methylphenylamidophenylphosphinige Säure*, $H_2O_2PC_6H_4N(CH_3)C_6H_5$, Blättchen, F. 150,5°. Na-Salz mit 2 Mol. H_2O.

Diphenylamin liefert bei Einwirk. von PCl_3 und $ZnCl_2$ bei 250° eine Verbindung $C_{12}H_{10}NPO$, welche jedenfalls einen durch P geschlossenen, sehr beständigen Ring enthält:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}H\\|\\N\\POH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \text{ oder } C_6H_4<\begin{matrix}N-C_6H_5\\|\\P.OH\end{matrix}$$

Die Verb. läſst sich nitrieren und amidieren, ohne P zu verlieren. Die Vff. wollen versuchen, ob eine Ringschlieſsung im Methylphenylamidophosphenylchlorid durch $ZnCl_2$ möglich ist:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\|\\N-C_6H_5\\PCl_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\|\\N\\PCl\end{matrix}>C_6H_4 + HCl.$$

(A. **260**. 1—39. 3/10. [5/7.] Aachen. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Fr. Heusler, *Über die trockene Zersetzung von Diazoamidoverbindungen*. Die Zersetzungsprodukte der aromatischen Diazoamidoverbb. durch die Hitze lassen sich gefahrlos gewinnen, wenn man dieselben mit der 8—10fachen Menge flüssigen Paraffins übergieſst, worin sich die Diazoamidoverbb. beim Erwärmen auflösen u. bei weiterem Erhitzen unter ruhiger Stickstoffentwickelung zersetzen.

Aus *Diazoamidobenzol* entsteht dabei Benzol u. wenig Anilin, welche übergehen, und p-Amidodiphenyl, F. 53°, u. o-Amidodiphenyl, F. 45°, welche im Paraffin zurückbleiben u. dessen ätherischer Lsg. durch Säuren entzogen werden. Die Entstehung der Verbb. $C_{12}H_{11}N$ läſst auf einen Verlauf der Zers. nach der Gleichung:

$$C_6H_5N:N.NHC_6H_5 = N_2 + C_{12}H_{11}N$$

schlieſsen; doch müſste dabei Diphenylamin und nicht die Isomeren entstehen. Die Ausbeute an beiden Körpern ist eine sehr geringe, und in den anderen untersuchten Fällen entstanden sie oder ihre Homologen gar nicht. Diphenyl wurde immer im Reaktionsprod. nachgewiesen u. das führt zu der Annahme, daſs vielleicht ein Teil der M. sich nach der Gleichung zers.

$$2C_6H_5N:N.NR_2 = N_2 + (C_6H_5)_2 + R_2N.NR_2.$$

Die Bildung eines Hydrazins ist aber nie beobachtet worden. Es finden Reduktionsprozesse statt, durch welche das Auftreten von Bzl. in dem vorliegenden Falle erklärt wird.

$$C_6H_5N:N.NR_2 + 2H = N_2 + C_6H_6 + HNR_2.$$

Aus *Benzoldiazobenzylanilid* entstehen Benzol u. Benzylanilin, sowie Benzylidenanilin, welches durch die Behandlung mit Säuren in Benzaldehyd u. Anilin zerfällt. Durch die Entstehung des Benzylidenanilins ist das Auftreten der Reduktionsprodd. erklärt, da zunächst die Rk. stattfindet:

$$C_6H_5N:N.N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2C_6H_5\end{matrix} = N_2 + C_6H_6 + C_6H_5N:CHC_6H_5.$$

Aus *Benzoldiazopiperidid* (vgl. WALLACH **87**. 57) bilden sich Benzol mit 52% der möglichen Menge, Diphenyl mit 10% der möglichen Menge, Piperidin, Anilin und eine Base der Zus. C_5H_9N; dieselbe, ein Öl, ist mit dem Dipiperideïn von LELLMANN u. SCHWADERER (**89**. II. 88) isomer u. hat keinen konstanten K., sondern sd. von 260—290°. Es ist wahrscheinlich ein Gemenge, u. Vf. nennt es *Isopiperideïn*. Mit Säuren bildet es hygroskopische Salze, mit 2 Molekülen CS_2 tritt es zu einer Verb. $C_{21}H_{36}N_4S_2$ zusammen, Gold- u. Silbersalze u. FEHLING'sche Lsg. reduziert es. (A. **260**. 227—50. Göttingen.) BODLÄNDER.

Ernst Istel, *Zur Kenntnis der Induline.* Nach CARO entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Anilin und salzsaurem Amidoazobenzol in konz. wss. Lsg. bei 100° in geringer Menge ein in W. l. blauer Farbstoff. Vf. erhielt diesen Körper durch 24 stdg. Erhitzen von $2^1/_2$ Tln. salzsaurem Anilin mit 1 Tl. salzsaurem Amidoazobenzol in 6 Tln. W. bei 60—70° und darauffolgendes Aussalzen als braunes Pulver, swl. in k. W., ll. in h. W. mit blauer Farbe und rotbrauner Fluoreszenz; ll. in A. mit blauer Farbe, unl. in Ä. Die wss. Lsg. wird durch konz. HCl und H_2SO_4 röter; NaOH fällt die Base schwarzbraun, konz. HCl und H_2SO_4 l. den Farbstoff blau; Zn entfärbt die Lsg. Tannierte und ungebeizte Baumwolle, letztere bei Ggw. von NaCl oder Na-Acetat, werden sehr schön blau angefärbt; ebenso Wolle (etwas röter) und Seide in neutralem Bade. Färbungen mit tannierter Baumwolle sind sehr lichtecht. Auch zum Druck verwendbar. Das Indulin ist verschieden von dem im DRP. 50 534 erwähnten, in W. l., rotfärbenden Indulin, $C_{24}H_{18}N_4$. Der A.-Auszug des Rückstandes der Indulinlsg. hinterließ ein graufärbendes Spritnigrosin, das durch H_2SO_4 in ein graufärbendes, in W. l. Nigrosin übergeführt wurde. Den Rückstand der A.-Extraktion erkannte Vf. als Azophenin. In der Mutterlauge des in W. l. Indulins war kein *p*-Phenylendiamin nachzuweisen. — Vf. erwähnt, daß er durch Einw. von *p*-Phenylendiamin auf Spritblau eine Anzahl in W. l. blauer, ungebeizte Baumwolle schön anfärbende Farbstoffe erhalten hat. — Die Bildung des fluoreszierenden Farbstoffes bestätigt die Beobachtung von FISCHER und HEPP, daß in einer Operation indulin- und safraninartige Körper entstehen. (ChZ. **14**. 1535.) HEFELMANN.

G. Krämer u. **A. Spilker**, *Über die Styrolverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe u. ihr (!) Übergang in Anthracen, bezw. methylierte Anthracene.* (I. Teil.) Wird die styrolhaltige Rohxylolfraktion der leichten Steinkohlenteeröle mit konz. H_2SO_4 behandelt, so wird nach:

$$C_6H_5.CH:CH_2 + H_2SO_4 = C_6H_5.CH_2.CH_2.SO_4H$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.SO_4H + 2C_6H_4(CH_3)_2 =$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4CH_3 + C_6H_3(CH_3)_2.SO_3H + H_2O.$$

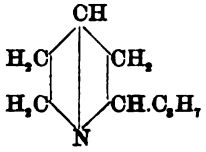
ein Öl erhalten, $C_{16}H_{18}$, K. 293—294°, D_{15}. 0,987, welches alles Styrol enthält. Bei Überhitzung entsteht aus dieser Verb. sehr reichlich Methylanthracen. Analog wurde Styrol mit Toluol und Pseudocumol kondensiert und aus dem Produkt durch Überhitzen Anthracen, bezw. Dimethylanthracen erhalten. Vff. betrachten das Styrol als Muttersubstanz der im Steinkohlenteer enthaltenen Anthracene, ebenso wie Cumaron und Inden als die der Phenanthrene (vgl. **90**. II. 392), Styrol, Cumeron und Inden halten die Vff. für Abbauprodukte von Verbb. im ersten Ausgangsmaterial der Steinkohle, nicht für Kondensationsprodd., z. B. Styrol als ein solches aus Äthylen und Toluol. (B. **23**. 3169—74. 12/11. [30/10.] Erkner.) WAGNER.

Schneegans, *Über das Paronychin, ein Alkaloid aus Herniara glabra.* Aus dem Bruchkraut wurde nach der Methode von STAS ein *Paronychin* genanntes Alkaloid gewonnen u. als braune dicke Fl. von widerlichem Geruch erhalten, die in W. wl., in A. u. Ä. ll. ist. Die essigsaure Lsg. giebt mit phosphorwolframsaurem Natron Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Tannin u. Jodkaliumquecksilberjodid gelbe, mit Jodjodkalium braune u. mit Kaliumplatincyanid gelbbraune Ndd., Platinchlorid fällt aus salzsaurer Lsg. einen in der Wärme l. amorphen, gelben Nd., mit konz. H_2SO_4, die mit Cersulfat versetzt ist, giebt das Acetat blauviolette, mit bichromat- u. mit eisenoxydhaltiger H_2SO_4 tiefblaue Färbung. Das Alkaloid bewirkte bei einem Frosche Lähmung des Zentralnervensystems u. den Tod (vgl. BARTH u. HERZIG **89**. II. 50). (Als. 1890. 206; JPCh. [5.] **22**. 466—67.) BODLÄNDER.

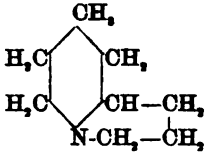
Eugen Lellmann, *Über die Coniceïne.* Nach Feststellung der Konstitution des *γ*-Coniceïns (**89**. II. 88; **90**. I. 765) unterwarfen Vf. u. W. OTTO MÜLLER *α*- u. *β*-

Coniceïn einer genauen Unters., wobei sich, wie schon in einer vorläufigen Mitteilung (**90**. II. 353) bemerkt, von den von A. W. HOFMANN (B. **18**. 5. 109) erhaltenen, zum Teil abweichende Resultate ergaben. Das aus Bromconiin, $C_8H_{16}NBr$, durch Behandeln mit englischer Schwefelsäure (Entziehung von HBr) erhaltene Coniceïn ist mit dem von HOFMANN aus Conydrin mittels rauchender Salzsäure erhaltenen α-Coniceïn nicht identisch, sondern isomer, u. wurde vom Vf. *δ-Coniceïn*, $C_8H_{15}N$ (K. 158° bei 729 mm, wasserhelle Fl.) genannt. Ebenso erhielt Vf. beim Digerieren (90°, 4 Tage, im Rohre) von Jodconiin mit überschüssiger konz. Natronlauge nicht α-Coniceïn, sondern eine zweite isomere Verb., das *ε-Coniceïn*, $C_8H_{15}N$ (K. 150—151°). Bezüglich der Unterschiede dieser drei Basen u. deren Chlorhydrate, $C_8H_{15}NHCl$, Pikrate, Goldsalze, $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$, u. Platinsalze wird auf **90**. II. 353 verwiesen. δ- u. ε-Coniceïn sind tertiäre Basen, da beim Vermischen mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid bei beiden nur eine unwesentliche Temperaturerhöhung eintritt, beide lagern weder beim Behandeln mit Zinn u. Salzsäure, noch mit Natrium u. A. Wasserstoff an, enthalten demnach keine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff u. Stickstoff. Gegen die Formel I. des δ-Coniceïns spricht die Beobachtung von R. JUST, daſs das Chlorpiperidin, $C_5H_{10}NCl$, beim Zersetzen mit Schwefelsäure eine oder mehrere Basen liefert, die sich völlig mit Phenylsenföl verbinden, also nicht tertiärer Natur sein können. Wenn nun aus Bromconiin durch Austritt von HBr dennoch eine tertiäre Base entsteht, so wird das am Stickstoff vorhandene Brom nicht mit einem Wasserstoffatom des Kerns, sondern mit einem solchen der Propylgruppe sich zu HBr vereinigt haben, so daſs ein Ring aus 4 Kohlenstoffatomen u. einem Stickstoffatom durch Vereinigung der freien Valenzen gebildet wird. Dem δ-Coniceïn kommt demnach sehr wahrscheinlich die Konstitution II. zu:

I.



II.



Die α- u. ε-Base sind dem δ-Coniceïn wohl ähnlich konstruiert, so daſs sie ebenfalls einen durch die Propylgruppe vermittelten zweiten Ring enthalten. (A. **259**. 193 bis 208. 6/9. [28/6.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Hesse, *Über Isocinchonin*. (**88**. 333). Läſst man eine Lsg. von Cinchonin in konz. H_2SO_4 einige Zeit stehen, so verwandelt sich das Cinchonin allmählich in eine Isomere, das *Isocinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O$, welches aus Ä. in farblosen, wasserfreien Prismen vom F. 125° krystallisiert. Es ist ll. in A., Ä., Aceton, Bzn., Chlf. u. in W. oder Alkalien und dreht in alkoh. Lsg. die Polarisationsebene nach links, und zwar ist $[\alpha]_D$ in konz. Lsg. stärker als in verdünnter. Das Cinchonin besitzt Rechtsdrehung. Von seinen Salzen hat das *neutrale salzsaure* Salz, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$, F. 201° und dreht links, das *neutrale Chloroplatinat* hat die Formel $(C_{19}H_{22}N_2O)_2PtCl_6H_2 + 3H_2O$, das *saure Chloroplatinat* die Formel $(C_{19}H_{22}N_2O)PtCl_6H_2 + 2H_2O$ u. geht beim Erwärmen in ein Salz mit einem Molekül W. über. Ferner wurden dargestellt das *saure Chlorgolddoppelsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O.2AuCl_4H$, das *Quecksilberchloridsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + HgCl_2$, die *Zinkchloridverb.*, $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl + ZnCl_2$, F. 260°, das *neutrale Jodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.HJ + H_2O$, das *neutrale Rhodanid*, $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH$, das *neutrale Sulfat*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O$, das *saure Sulfat*, $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4 + 4H_2O$, das *neutrale Oxalat*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2H_2O_4$.

JUNGFLEISCH u. LÉGER haben bei Behandlung von Cinchonin mit konz. H_2SO_4 eine Reihe von Körpern erhalten, die sie mit Cinchonibin, Cinchonifin, Cinchonigin

und Cinchonilin bezeichnen, und 2 Oxybasen, die sie α- u. β-Oxycinchonin nennen (**88**. 181. 182. 333. 524. 897). Vf. erhielt aus reinem Cinchonindisulfat keine Oxybasen, auch kein Cinchonibin, sondern nur kleine Mengen Apocinchonin, welches nicht in Isocinchonin übergeht und Cinchonigin, welches mit dem Isocinchonin des Vf. identisch ist. Das Cinchonifin und Cinchonilin von JUNGFLEISCH und LÉGER scheinen Gemenge von Apocinchonin u. Hydrochinin zu sein, welch letzteres immer in der „reinen" Handelsware enthalten ist. Das von CAVENTON u. GIRARD (**88**. 182) beim Erhitzen von Cinchonin mit H_2SO_4 u. Oxalsäure erhaltene, in Ä. l. Alkaloid ist mit Isocinchonin identisch, während das in Ä. unl. Prod. Hydrocinchonin zu sein scheint. (A. **260**. 213—26.) BODLÄNDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ferdinand Jean, *Vegetabilische Butter*. Seit einiger Zeit fabriziert man in Mannheim aus dem Fett der Kokosnuſs nach einem besonderen Verfahren eine künstliche Butter. Dieser Fabrikationszweig wird jetzt auch in Frankreich eingeführt, und Vf. giebt daher über denselben sowie über sein Prod. einige Mitteilungen. Das beste Kokosnuſsöl kommt aus Cochinchina, Ceylon, Australien und Karikal. Ein ha mit 225 Bäumen kann pro Jahr 800 kg Öl liefern. Das Verfahren von SCHLINK bei der Verarbeitung des Öls besteht in dessen Behandlung mit A. und mit Beinschwarz, wodurch dem Öle die flüchtigen Fettsäuren und die aromatischen Öle entzogen, und jenes vollständig weiſs wird. Aus den durch A. entzogenen Substanzen werden Fruchtäther dargestellt. Das Vegetalin, d. h. das Fett, wie es nach dem Verfahren SCHLINK gewonnen wird, stellt eine weiſse M. von butterartiger Konsistenz, mildem und angenehmem Geschmack und neutraler Rk. dar, welche bei 25° schm. und dem Ranzigwerden lange widersteht. Sie enthält 0,357 W. 0,011 Aschenbestandteile und 99,632 Fett. Dieses Fett ist das einzige, welches eine ähnliche Zus. wie die Kuhbutter hat. Letztere enthält bekanntlich in Form von Glyceriden 7% Butter-, Capron-, Caprin- und Caprylsäure, während die vegetabilischen und die animalischen Fette nur Spuren der l. Säuren enthalten. Die Kokosbutter enthält dagegen fast dieselbe Menge l. Säuren wie die animalische Butter. Der geringe Preis des Vegetalins, (man spricht von 1,60 fr. pro kg) bildet einen weiteren Vorteil, der überdies durch den vergleichsweise mit der animalischen Butter geringeren Wassergehalt erhöht wird. Nach den in Zürich, Bern und Wien angestellten Verss. übt das Vegetalin auf die Verdauung keinen schädlichen Einfluſs aus, nach des Vf. Verss., auf die er von physiologischen Gesichtspunkten aus indes kein groſses Gewicht legen will, emulgiert sich das Kokosfett mit Rindsgalle weniger leicht als die animalische Butter.

Verfälschungen der Butter mit Vegetalin werden jedenfalls nicht ausbleiben. Zur Entdeckung einer solchen genügt es, die verdächtige Butter zu verseifen und die fetten Säuren in Freiheit zu setzen. Behandelt man dieselben mit A. und Schwefelsäure, so erhält man Cocinäther, dessen Geruch sehr charakteristisch ist. Übrigens geben die aus einem Gemenge von Kuhbutter und Vegetalin in Freiheit gesetzten Säuren einen sehr scharfen und unangenehmen Geruch nach ranzigem Kokosöl, der über die stattgehabte Verfälschung keinen Zweifel läſst. Während ferner die Bestimmung der l. Säuren ungeeignet ist, Verfälschungen durch vegetabilische Butter entdecken zu lassen, weil der Gehalt an solchen in derselben dem der l. Säuren in der Kuhbutter zu nahe liegt, so unterscheiden sich beide Butterarten doch bestimmt durch den Gehalt an flüchtigen Säuren. Auch durch den viel niedrigeren F. läſst sich Vegetalin entdecken, und am Oleorefraktometer zeigt dasselbe eine viel stärkere Abweichung. Die Kokosbutter zeigt endlich auch ein charakteristisches Ver-

halten bei einem vom Vf. zur Kontrolle der Reinheit der Fette angegebenen Verfahren. Nach den Beobachtungen des Vf. l. die Fette und Öle ein Volum Essigsäure (von bestimmtem D.) je nach ihrer besonderen Art. Verschiedene reine Kuhbutterarten l. unter den Verhältnissen des Vers. 63,33% dieser Essigsäure, während rohes Margarin nur 26,66, Kokosbutter aber 100 löste. Die Vereinigung aller dieser Methoden läfst über eine stattgehabte Verfälschung keinen Zweifel, wie die folgende Tabelle über reine und verfälschte Fette angiebt:

	Abweichung des Oleorefraktometers.	Löslichkeit der Essigsäure.	F.	Kubikzentimeter $Na_2O\frac{N}{10}$ für 5 g Fett. lösliche Säuren.	flüchtige Säuren.	feste Säuren.
Kuhbutter	—30°	63,33%	38°	37—22	29—26	87—88%
Kokosbutter . . .	—59°	100	27°	29—30	7—8	83,75
Rohes Oleomargarin	—17°	26,66	36—37°	2	0,8—0,9	95
Reine Butter . . .	—30°	63,33	37,8°	34,29	30,26	87,3
Dieselbe mit 10% Kokos	—33°	66,66	37	„	26,8	„
Dieselbe mit 15% Kokos	—34°	90	„	„	„	„
Dieselbe mit 20% Kokus	—36°	96	„	„	24,13	„
Reine Butter . . .	—29°	63,33	„	„	27,50	88,3
Verdächtige Butter .	—25°	60	„	„	23,98	„
Verdächtige Butter .	—25°	60	„	„	22,99	„
Reine Butter . . .	—29°	63,33	„	„	25,5	„
Verdächtige Butter .	—26°	56,66	„	„	23,1	„
Verdächtige Butter .	—27°	58,33	„	„	„	„
Butter mit Margarin	—24°	58	„	„	„	„

(Msc. [4.] 4. 1116—19. November.) SACHSSE.

J. Pinette, *Aus der Nahrungsmittelpraxis. Bier. Salicylsäurenachweis.* 50 ccm Bier werden in einer Scheidebürette mit 5 ccm A., 5 ccm H_2SO_4 (1 : 10) und 50 ccm eines Gemisches von Ä. und PAe. (1 : 1) versetzt. Nach tüchtigem Durchschütteln und Absetzenlassen, läfst man die wss. Lsg. ab und gieſst die A.-PAe-Lsg. durch die obere Öffnung in ein Kölbchen klar ab. Man destilliert den gröfsten Tl. des Ä.-PAe. ab, fügt einige ccm W. und einige Tropfen $FeCl_3$-Lsg. hinzu und schwenkt um. Violette Färbung der wss. Fl. zeigt Salicylsäure an. — *Butter.* Zur Bestimmung von Fett, organischem Nichtfett, Asche (NaCl) und W. verfährt Vf. wie folgt. In einem mit Glasstab tarierten Wägegläschen wägt man ca. 5 g Butter ab, giebt davon ca. 2 g in eine 230 ccm fassende und bis zur Marke 200 kalibrierte Scheidebürette, trocknet die im Wägegläschen zurückbleibende Butter von bekanntem Gw. unter zeitweiligem Zusatz von etwas A. u. Umrühren der M. Der Gew.-Verlust giebt W. an. In die Scheidebürette giebt man ca. 100 cm Ä.-PAe. (1 : 1), verschliefst fest mit dem Stöpsel und schwenkt hin und her bis zur Lsg. des Butterfettes, was ca. 3 Minuten dauert. Dann läfst man absetzen, löst nach einiger Zeit vorsichtig den Stöpsel, bewahrt ihn mit der einen Hand, gieſst mit der freien Hand in die Bürette 20 ccm A. und so viel W., dafs die Fl. fast bis zum obersten Teilstriche reicht, setzt den Stöpsel wieder ein und bindet ihn mittels Bindfaden fest. Man schüttelt nun so lange, bis die oberste Schicht sich klar abzusetzen beginnt, läfst gut absetzen, liest den Stand der beiden Schichten ab, pipettiert einen aliquoten Teil der äther. Lsg. ab, verdunstet und trocknet. Der Rückstand ist Butterfett. Ebenso wird in der wss. Lsg. durch Titrieren mit $AgNO_3$-Lsg. NaCl bestimmt. Asche bestimmt Vf. nicht, sondern nimmt für Nicht-Kochsalz 0,2% an. Bei ranziger Butter löst man das

Butterfett in einer mit NaOH-Lsg. neutralisierten Mischung von A. und Ä. (1 : 2) und titriert die freie Säure mit $^1/_{10}$ Normal-NaOH-Lsg. (ChZ. **14**. 1570—71.) HEFELMANN.

Japanische Sojabohne. Das Mehl der Sojabohne liefert den Hauptbestandteil eines in neuerer Zeit auch in Deutschland zu den verschiedensten Gerichten verwendeten Prod. Die Fabrikationsweise — die Soja-Handelsgesellschaft in Tokio beschäftigt ca. 2000 Arbeiter und stellt jährlich 4 543 500 l her — besteht im wesentlichen in folgendem: Die enthülsten Sojabohnen werden getrocknet und dann wie Kaffeebohnen gebrannt, da sie im frischen Zustande während des Transportes das Aroma verlieren würden. Die Gerste, eine langgrannige, sehr starke Sorte, kommt unenthülst zur Verwendung. Ein Teil derselben wird gleich den Bohnen geröstet. Eine bestimmte Menge frischer Gerste wird gemalzt, worauf man von derselben einen Aufguſs bereitet, ähnlich wie in unseren Brauereien. In einem anderen Bottich werden dann die gerösteten Bohnen und die geröstete Gerste zusammengebracht und mit kaltem W. längere Zeit eingeweicht, während durch künstlich sehr niedrig gehaltene Temperatur, sowie durch reichlichen Zusatz von Kochsalz der Aufguſs vor Zers. geschützt wird. Nach einiger Zeit wird die aus dem Malze bereitete Diastaselsg. zugesetzt und das Ganze unter zeitweiligem Umrühren sich selbst überlassen. Sobald ein gewisses Stadium eingetreten, was erfahrungsgemäſs an der Farbe der Würze erkannt wird, setzt man eine besondere, ihrem Ursprunge nach auſserhalb Japan nicht bekannte Art Hefe zu, welche bei der niedrigen Temperatur und dem hohen Salzgehalt der Würze eine langsame Gärung veranlaſst, bei der sich keine CO_2 und kein A. bilden soll. Je nach dem Extraktgehalt und der Qualität der Rohmaterialien giebt es 3 Sorten des Präparates, wovon die extraktärmste Lsg. 1 Jahr, die mittlere 2 Jahre und die dritte 3 Jahre zur Vergärung gebraucht. Vom Bodensatze abgezogen ist die Soja zum Gebrauche fertig und hält sich in kühlen Räumen und in fest verschlossenen Porzellanflaschen mehrere Jahre lang. Bei Luft- und Lichtzutritt setzt sich die langsame Vergärung ohne erkennbare Veränderungen in wochenlangen Zwischenräumen fort. Die langsame Gährung der starken Salzlsg. soll die Proteïde der Bohnen und Gerste l. machen; die dunkle Farbe rührt von der Röstung der Rohmaterialien her. (Vgl. SCHULZE, **89**. I. 526; TAHARA u. KITAO, **89**. I. 732; GOESSMANN, **90**. I. 133; BELOHOUBEK, **90**. I. 132.) Um die Bildung einer Salzhaut, die im übrigen keineswegs nachteilig wirkt, zu verhüten, werden die mit Soja gefüllten Flaschen am besten liegend aufbewahrt. (Z. landw. Gew. **9**. 44; VNa. **5**. 161—62.) PROSKAUER.

J. Kozai, *Beziehung der Zusammensetzung der unpräparierten grünen und roten Theeblätter.* Grüner und roter Thee unterscheiden sich nur durch die Verschiedenheit in ihrer Behandlung. Drei aus derselben Quelle stammende Prodd. hatten folgende Zus.:

	Unpräpariert.	Rot.	Grün.
Eiweiſskörper	37,33	38,90	37,43 %
Cellulose	10,44	10,07	10,06 „
Ätherlösliche Bestandteile	6,49	5,82	5,82 „
L., nicht N-haltige Stoffe	27,86	35,39	31,43 „
Asche	4,97	4,93	4,92 „
Theïn	3,30	3,30	3,20 „
Tannin	12,91	4,89	10,64 „
In w. W. lösl. Stoffe	50,97	47,23	53,74 „
Gesamt-N	5,97	6,22	5,99 „
Eiweis-N	4,11	4,11	3,94 „
Theïn-N	0,96	0,96	0,93 „
Amid-N	0,91	1,16	1,13 „

(J. Tokio Chem. Soc. **10**. Nr. 8; ChZ. **14**. Rep. 109; VNa. **5**. 167—68.) PROSK.

Heinrich u. W. Meyer, *Untersuchungen über den Klebergehalt und die Backfähigkeit verschiedener Weizensorten.* An verschiedenen sehr guten Weizensorten wurde die Volumvermehrung des Klebers, welche als „Backfähigkeit" hier bezeichnet wird, sowie der Gehalt an Kleber u. N festgestellt. Die mit Sternchen versehenen Sorten waren Sommerweizen, alle übrigen Winterweizen:

	Trockner Klebergehalt Prozent.	N-Gehalt	Backfähigkeit des Klebers.	Prod. aus Kleber u. Backfähigkeit.
Shireff's Squarehead (dänisch) .	15,0	1,84	5,8	87,8
Bestehorn's Dividenden . . .	13,6	2,02	4,7	63,9
Galizischer Weizen*	13,4	1,85	5,3	71,0
Juli	11,7	1,81	6,2	72,5
Zeeländer	11,6	1,83	5,9	68,4
Bestehorn's Modell	11,5	1,71	4,1	47,2
Shireff's Squarehead (inländ. Saat)	10,7	1,64	6,2	66,3
Clever Hochland	10,4	1,62	5,5	67,2
Frankensteiner	10,1	1,61	5,0	50,5
Sandomir	9,7	1,70	4,4	42,7
Schwedischer	9,2	1,51	6,5	61,8
Nordstrand	8,9	1,58	5,8	51,6
Akklimatisierter schott. . . .	8,9	1,60	5,0	44,5
Samur*	8,4	1,55	2,1	17,6
Green Mountain*	6,4	1,46	2,4	15,4
Kosströmer	6,3	1,50	6,0	37,8

Der Klebergehalt steigt und fällt im allgemeinen mit dem N-Gehalte; im einzelnen finden sich aber kleine Abweichungen, so daſs neben den N-Bestimmungen die Kleberbestimmungen nicht gut entbehrt werden können. Ein konstantes Verhältnis zwischen Backfähigkeit und Klebergehalt ist nicht bemerkbar, so daſs, um einen sicheren Anhalt für die Brauchbarkeit eines Weizens zu gewinnen, neben der Kleberbestimmung auch die Prüfung seiner Backfähigkeit nötig ist. Vergleichbare Zahlen für die Brauchbarkeit verschiedener Weizensorten für Backzwecke erhält man durch Multiplikation des Klebergehaltes mit der beim Backen eintretenden Volumvermehrung des Klebers. (Landw. An. Mecklenburg. patriot. Vereins 1890. 89; VNa. 5. 176—77.) PROSKAUER.

J. Lehmann, *Über das Verbacken von ausgewachsenem Roggen zu Brot.* Die durch das Keimen der Getreidekörner bedingten Veränderungen bestehen hauptsächlich in einem teilweise Löslichwerden des Klebers, wodurch dessen Elastizität und Dehnbarkeit verschwindet, ferner in der Umwandlung der teilweise l. gewordenen Stärke durch Diastase in Dextrin und Zucker. Das Kochsalz nun besitzt die Eigenschaft, den in Lsg. befindlichen Kleber wieder unl. zu machen und ihm seine teigbildende Eigenschaft wieder zu erteilen. Vf. hat gestützt auf diese Thatsachen im Kleinen, später im Groſsen Backverss. angestellt und hierzu Mehl aus vollkommen ausgewachsenem Roggen gewählt, welches durch absichtliches Mitvermahlen der Keime erhalten war. Von dem gewonnenen Feinmehle wurden 40 Pfd. mit 31 Pfd. W. und dem nötigen Quantum Sauerteig ganz in gewöhnl. Weise behandelt u. von dieser Masse die Versuchsbrote geformt. Hierbei ergab es sich, daſs das ohne Zusatz von Kochsalz gebackene Brot kuchenförmig breit lief, die Rinde sich ablöste, bläulichen Schliff zeigte und ungenieſsbar war. Bei Zusatz von NaCl (2 Lot auf 3 Pfd. Brot) wurde das Brot locker, trocken und wohlschmeckend. Das Kochsalz verhindert auſserdem die Schimmelbildung und hilft zugleich, ein weiſseres Backwerk zu erzielen. (IB. 1890. 109; VNa. 5. 177—78.) PROSKAUER.

T. F. Hanausek, *Verfälschte Macis.* Das vom Vf. unters. Muster erwies sich makroskopisch schon als verdächtig. Ein Teil der Macis bestand aus ziemlich kleinen Partikeln, ein anderer zeigte die Muskatblüte in gröblich zerkleinertem Zustande. An der letzteren fielen sofort Stücke auf, welche sich von den der echten Macis angehörigen trüb orangegelben Partikeln lebhaft durch ihre dunkelrotbraune Färbung abhoben und ebenfalls einem Samenmantel angehörten, welche mit der Bombaymacis verglichen wurden. Diese erkennt man am besten an den Reaktionserscheinungen des Inhaltsstoffes der grofsen Ölzellen, welche einen harzigen Körper enthalten, der sich in A. mit safrangelber oder fast grünlichgelber Farbe l.; ein kleiner Teil bleibt in Gestalt molekularer Körnchen (Tröpfchen) ungel. In Alkalien l. sich dieser Inhalt höchst auffällig orangerot, die Lsg. wird mit Säuren gelb, eine Rk., die man am besten so anstellt, dafs man ein mit der alkal. Lsg. getränktes Filtrierpapier mit W. abwäscht und mit Säure betupft. Der Inhalt der Bombaymacis besitzt also die Rk. des Curcumafarbstoffes. Die rotbraunen Partikeln der unters. Macis zeigten diese Rk., wonach also dieselbe mit der fast geruch- und geschmacklosen Bombaymacis vermischt war. (ZNH. **4**. 77; ChZ. **14**. 137; VNa. **5**. 162—63.)

PROSKAUER.

E. Niederhäuser, *Verfälschung des Kaffees in Deutschland.* Eine Altonaer Firma bringt unter der Bezeichnung „Echt holl. Javakaffee mit Zusatz" ein gemahlenes, gebranntes Präparat in den Handel von schwarzbrauner Farbe und Ölgeruch. Der daraus bereitete Kaffee hat einen unangenehmen und fettigen Geschmack. Der Kaffee enthält 8,67% W. In der Trockensubstanz fanden sich: in W. l. Stoffe 53,82%, Zucker 2,25%, Zucker, Gummi und Dextrin (nach Inversion als Zucker ber.) 3,70%, in Zucker durch H_2SO_4 überführbare Stoffe 51,59%. Proteïn 12,44%, Fett 5,08%, Asche 3,23%. In der Asche waren enthalten: 0,72% NaCl, in der NaCl-freien Asche 3,13% Cl und 7,34% SiO_2. Caffeïn wurde nicht bestimmt. Die in W. l. und durch H_2SO_4 in Zucker überführbaren Stoffe sind, verglichen mit reinem gebrannten Kaffee, fast verdoppelt, während der Fettgehalt nur $^1/_3$ des normalen beträgt. Letztere Daten, in Verb. mit dem hohen SiO_2-Gehalt der Asche — Kaffeeasche enthält fast gar keine SiO_2 — machen einen Zusatz von gerösteten Cerealien wahrscheinlich. U. Mk. konnten Cerealien oder Cichorie nicht ermittelt werden. — Vf. beanstandet die obige Handelsbezeichnung. (Da Zusatz deklariert ist, wohl mit Unrecht? Der Ref.) (RFa. **4**. 57—58. Wiesbaden. SCHMITT's Labor.)

HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Fälschungen in Österreich.* (Schluſs v. **90**. II. 889.) *Milch* war mit W. gestreckt, abgerahmt, Sn- und Zn-haltig, von unangenehmem Geschmack infolge Gerinnens. *Olivenöl* war mit Sesam- und Rüböl verfälscht; *Rüböl* enthielt Bzn. von der Extraktion her, *Thran* Mineralöl, *Formöl* für Konditoren bestand lediglich aus Vaseline. *Wachs*, durch Stearinsäure und Paraffin verfälscht. *Wein.* Zusatz von A. oder W., oder von beiden, wurde konstatiert. SO_2: bis 100 mg im l. Ferner wurden ermittelt fremde Pflanzenfarbstoffe (wie? Der Ref.), zu viel Säure, Bacterien und Zn. *Zuckerwaren:* verbotene Anilinfarbstoffe. *Schuhwichse* enthielt 5,5% H_2SO_4; *Pfeifenrohre* Sb_2S_3 und As. *Trinkwasser* gab vielfach zur Verwerfung Anlafs. (RFa. **4**. 58. Wien. Lab. d. Apoth.-Ver.)

HEFELMANN.

G. Ambühl, *Fälschungen in St. Gallen.* Eine Bleicherei in Rohrschach mufste die Laugen und Säure haltigen *Abwässer* erst neutralisieren vor Abfluſs in den See. Eine Kellerwohnungs*luft* zeigte 94% relative Feuchtigkeit und wurde deshalb als ungesund erklärt. Spanische *Weine* werden nur zugelassen, wenn deren $CaSO_4$-Gehalt 2 g pro Liter nicht übersteigt. (K_2SO_4-Gehalt? Der Fehler wiederholt sich öfter. Der Referent.) *Medizinalweine* sollen ungegipst sein. *Italienischer Wein* enthielt abnorme Mengen Essigsäure. *Mittel gegen Epilepsie* waren aus KBr und Tinct. Chinae, Valerianae und Ferri pomati zus. *Milch.* Zusatz von

5—35% W. Untauglich zur Käsefabrikation. Deklariertes Gemisch von Kuh- und Ziegenmilch wurde beobachtet. *Butter.* Minderwertige (I.) war mit guter Butter (II.) umhüllt. I. 79,27% Fett; 14,24% W.; 6,49% Caseïn; II. 84,65% Fett; 12,79% W.; 2,56% Caseïn. Fälschungen mit Margarine wurden sehr oft beobachtet. *Schweinefett* enthielt Cottonöl. *Wurst* enthielt bis zu 4,6% Mehl. *Fleischkonserven* in Weifsblechbüchsen für Militärzwecke waren normal. (Forts. folgt.) (RFa. **4**. 58—62.)

HEFELMANN.

Balzer, *Verfälschung des Essigs.* Zum Nachweise von *Mineralsäuren*, HCl, H_2SO_4 u. HNO_3, im Essig verfährt Vf. wie folgt: Man läfst ein paar Tropfen Essig auf einen Teller fliefsen und rührt mit einem Glasstab etwas wss. Lsg. von Methylviolett in die Fl. Bei Ggw. von HNO_3 tritt Blaufärbung, bei Ggw. von H_2SO_4 und HCl Grünfärbung der Fl. ein. — (Die Rk. ist längst bekannt und wird in der Regel so ausgeführt, dafs man 25 ccm des bis auf 2% Essigsäuregehalt verd. Essigs mit 5—6 Tropfen Methylviolettlsg. (0,01 g auf 100 ccm W.) versetzt. Geringe Mengen freier Mineralsäure färben dieselbe blau, gröfsere grün. D. Ref.) (RFa. **4**. 65. Blois.) HEFELMANN.

Patente.

A. F. Poirrier u. **D. A. Rosenstiehl**, Paris. *Darstellung schwarz färbender Azofarbstoffe.* Farbstoffe von grofser Farbkraft, welche Wolle in schwarzen Nüancen licht- u. seifenecht färben, werden erhalten, wenn man Anilin-, resp. α-Naphtylamindisulfosäure (erhalten aus p- oder m-Sulfanilsäure, resp. Naphtionsäure) diazotiert, mit α-Naphtylamin kuppelt u. nach erneutem Diazotieren mit alkylierten m-Diaminen (Diphenyl-, resp. Ditolyl-m-phenylendiamin) verbindet. (Pbl. **11**. 594. DRP. 52 616. 26/3. 89.)

G. Hahnsen, Hannover, *Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizität.* Um eine Einw. der bei elektrolytischen Vorgängen erzeugten Halogene auf das W. und damit die Bildung von Halogenwasserstoff, bezw. Sauerstoffverbb. zu verhindern, werden die Lsgg. von Chloriden, bezw. Bromiden oder deren Wasserstoffsäuren auf mindestens +7°, vorteilhaft auf 0° und darunter, abgekühlt der Elektrolyse unterworfen und während derselben auf dieser Temperatur erhalten. (Pbl. **11**. 728. DRP. 53 395. 2/10. 89.)

L. Pszczolka, Graz, *Desoxydation basisch erzeugten Flufseisens.* Das wie gewöhnlich ausgefrischte Metall wird im flüssigen Zustande unter möglichstem Zurückhalten der basischen Schlacke in eine entsprechend vorgewärmte, auch eventuell von aufsen heizbar gemachte Pfanne oder einen aus feuerfestem Material hergestellten Kasten etc. eingegossen. Während des Einfliefsens, vor oder nach demselben werden zwecks Verschlackung der vorhandenen Fe_2O_4-Verbb. stark SiO_2haltige Substanzen, wie z. B. Schlacken, Glas, Quarz, Feldspat oder andere SiO_2haltige Mineralien oder künstliche Mischungen aus SiO_2 mit Alkalien, Erdalkalien oder dergl. bestehend, in geschmolzenem oder festem Zustande, warm oder kalt, in Pulverform oder in beliebiger Stückgröfse zugesetzt. Diese stark SiO_2haltigen Substanzen läfst man so lange Zeit auf das Metallbad einwirken, bis zwei nach einander genommene Schlackenproben keine weitere Aufnahme von Eisenoxydoxydulverbb. durch dunklere Farbentöne erkennen lassen. (Pbl. **11**. 729. DRP. 52 848. 7/2. 90.)

A. Fölsing, Düsseldorf, *Klärung und Entfärbung von Gerbstoffextrakten und Lohbrühen.* Zur Klärung und Entfärbung werden die durch Extraktion gewonnenen Brühen von gerbstoffhaltigen Pflanzen, nachdem sie auf 4° B., bei 17° C. berechnet, gehracht sind, mit Kaliumantimonoxalat bei ca. 60° u. unter beständigem Umrühren behandelt, wobei auf 1000 l 4grädige Brühe 1 kg des Kaliumantimonoxalats oder die äquivalente Menge der sonstigen wasserlöslichen Antimonsalze kommen. (Pbl. **11**. 728. DRP. 53 398. 25/10. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 2. Dez. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band II. **No. 26.** **24. Dezember.**

Physiologische Chemie.

Theodor Waage, *Über die Bildung des Phloroglucins in den Pflanzen.* Die Stärke, der wichtigste Baustoff der Pflanze, kann als solche in den Pflanzen nicht weiter geleitet werden, sondern erst nach Umwandlung in Monose, welche unter Aufnahme von 1 Mol. W. erfolgt. Umgekehrt muſs überall da, wo eine Rückbildung der Monose in Stärke auftritt, eine Abspaltung von W. stattfinden: $C_6H_{12}O_6-H_2O = C_6H_{10}O_5$. Nimmt man an, daſs bei diesem naturgemäſs weitergehenden Wasserabspaltungsprozeſs z. B. 3 Mol. W. aus Dextrose abgespalten werden, so gelangt man zu einem Triketohexamethylen:

$$\underline{CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-CO},$$

welchem nach v. Baeyer das sekundäre oder Pseudophloroglucin entspricht, da es ein Trioxim, $C_6H_6(NOH)_3$ liefert. Das tertiäre oder normale Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, bildet sich thatsächlich aus Dextrose, wie Vf. experimentell bewiesen hat, indem er Blatthälften mit angeschnittenen Nerven einerseits auf sterilisierter Trauberzuckerlsg., zum anderen auf reinem W. 6 Tage lang im Dunkelzimmer liegen lieſs, nach welcher Zeit Vf. in ersteren eine deutliche Phloroglucinvermehrung gegenüber letzteren nachwies. Ferner fand Vf., daſs Phloroglucin niemals im Chlorophyll, sondern nur im Zellsafte, und zwar an denjenigen Stellen der Pflanze am meisten vorhanden ist, an welchen eine erhöhte Lebensthätigkeit stattfindet. Man nimmt an, daſs Phloroglucin die Elemente der CO_2 addiert, und 2 Mol. Phloroglucincarbonsäure unter Abspaltung von W. dann zu einer Diphloroglucincarbonsäure kondensiert werden.

$$\underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_2.H(OH)_3} + CO_2 = \underset{\text{Phloroglucincarbonsäure;}}{C_6H_2(OH)_3COOH}$$

$$2[C_6H_2(OH)_3COOH]-H_2O = C_6H_2\begin{cases}(OH)_3COOH\\ \quad (OH)_2=C_6H_2\\ CO\text{———}O\end{cases}$$

Diphloroglucincarbonsäure.

Schiff nannte die dem Tannin isomere Diphoroglucinsäure Phloroglucingerbsäure. Da nun früher Büsgen zeigte, daſs auch durch Traubenzuckernahrung im Blatte der Gerbstoffgehalt erhöht wird, so läſst sich daraus folgern, daſs bei Rückbildung der Stärke aus Dextrose Trioxybenzole (Pyrogallol, Phloroglucin) entstehen, welche unter Aufnahme von CO_2 — die sich in statu nascendi als Prod. der Atmung in den Zellen vorfindet —, in Gallussäure oder Phloroglucincarbonsäure übergehen. Diese letzteren liefern dann unter Wasseraustritt Gallus-, bezw. Phloroglucingerbsäure. Darum scheint es Vf. erklärlich, daſs das Tannin des Handels Gallussäure enthält. — Für den Haushalt der Pflanzen ist das Phoroglucin nur Nebenprod., da es im Herbst vor dem Blattfalle nicht, wie N und Stärke, aus den Blättern zurückgeleitet wird, sondern mit diesen abfällt. Als Exkret im eigentlichen Sinne ist es jedoch nicht zu betrachten, weil sich aus Phloroglucin die Phlobaphene und Anthocyane, sowie gewisse ätherartige Derivate und zuckerige Säfte bilden. Vf. erhielt aus der Behandlung von Phloridzin mit Säure und darauf mit Alkali:

$$\text{Phloridzin} < \begin{matrix}\text{Glykose}\\ \text{Phloretin}\end{matrix} < \begin{matrix}\text{Phloroglucin}\\ \text{Phloretinsäure,}\end{matrix}$$

aus:

$$\text{Quercitrin} < \begin{matrix}\text{Isodulcit}\\ \text{Quercetin}\end{matrix} < \begin{matrix}\text{Phloroglucin}\\ \text{Quercetinsäure.}\end{matrix}$$

Mit Gerbstoff zusammen kommt fast stets Phloroglucin vor, so daſs Vf. mit Vorbehalt die Ansicht ausspricht, daſs auch Glykoside, Phloroglucide u. Phloroglykoside dem Tannin, wenigstens ihrer Hauptmenge nach, analoge Nebenprodd. sind, denn einmal entspricht die anatomische Verteilung des Solanins und Phloridzins, eines Glykosids, bezw. Phloroglykosids, vollkommen der des Phloroglucins, sodann scheinen auch die Gerbstoffe wesentlich Glykoside zu sein. Die Bedeutung der genannten Körper liegt dann nicht in der vorhandenen geringen Glykosemenge, sondern in dem spezifischen Säurereste, der wie Phloroglucin und Tannin als Nebenprod. aufzufassen wäre. (Vortr. geh. i. d. deutsch. botan. Ges. Berlin 31/10.; PZtg. 35. 694. ApZ. 5. 686.) Hefelmann.

V. Grandis, *Natur der Krystalle im Kerne der Leberzelle.* Vf. hat die Krystalle, welche er bereits früher (**89**. II. 51) beschrieben, jetzt isoliert und beschreibt das hierzu angewandte Verfahren, sowie die Rkk. der Krystalle. Aus allem geht hervor, daſs es sich dabei um eine N-haltige Base handelt aus der Gruppe der Fäulnisalkaloide. Das schön krystallisierende Chloroplatinat der Base ergab die Formel $C_5H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$, also die des Pentamethylendiamins oder Cadaverins von Brieger. Um zu erfahren, ob wirklich diese Base oder ein Isomeres derselben vorliegt, wurde das $HgCl_2$ Salz dargestellt; dasselbe enthielt nur 1 Mol. HgCl, und 2 Mol. H_2O, Formel daher $C_5H_{14}N_2(HCl_2)HgCl_2$, während man von dem Cadaverin bis jetzt nur zwei Chloromercurate mit $3HgCl_2$, bezw. mit $4HgCl_2$ kennt. Die Base wird übrigens durch Überführung in das $HgCl_2$ Salz nicht verändert, da man sie aus demselben mit allen Eigenschaften unverändert zurückerhalten kann. Ein Vers. das Benzoylderivat darzustellen, war insofern nicht ganz von Erfolg, als zwar eine bei 175—176° schm. Substanz erhalten wurde, deren geringe Menge indes eine Analyse unmöglich machte. Brieger hat drei Basen von der Zus. $C_5H_{14}N_2$ erhalten, das Neuridin, Cadaverin und Saprin, Oldade hat synthetisch noch eine vierte Base derselben Zus., das Methyltetramethylendiamin, dargestellt, und Ladenburg hat gezeigt, daſs das Cadaverin von Brieger ein Pentamethylendiamin ist. Vf. stellt nun in einer Tabelle die Eigenschaften dieser vier Basen mit denen der von ihm erhaltenen fünften Base zusammen und schlieſst aus dem Vergleiche, daſs es sich in seinem Falle thatsächlich um eine neue Base handelt. Dieselbe findet sich normal im krystallinischen Zustande im Kerne der Leberzellen alter Hunde. Da die geringe Menge des Materials zunächst die Unters. der Konstitution dieser Base verbot, so begnügt sich Vf. mit einem Trivialnamen, indem er die Base mit Anspielung auf das Lebensalter der Tiere, welche die Base enthalten, als Gerontin bezeichnet. Wahrscheinlich ist die Base in der Leber in Form eines Phosphats enthalten. (RAL. 6. 213—19 und 230—35. Turin. Pharmaz.-physiol. Lab. d. Univ.) Sachsse.

Kuno Obermüller, *Cholesterin.* Von den Homologen des Cholesterins ist bisher nur das Isocholesterin genauer untersucht. Weder die Formel des Cholesterins, noch die eines anderen Angehörigen dieser Körpergruppen kann als sichergestellt betrachtet werden, da für keine der beiden für das Cholesterin vorgeschlagenen Formeln $C_{26}H_{44}O$ und $C_{27}H_{46}O$ ein zwingender Beweis besteht. Die Charakterisierung der einzelnen, einander sehr ähnlichen Alkohole, die man unter dem Namen Cholesterin zusammenfaſst, kann nur dadurch bewirkt werden, daſs eine gröſsere Anzahl von Derivaten derselben dargestellt und miteinander verglichen werden. Von diesen Gesichtspunkten aus hat Vf. auf Veranlassung von H. Kossel die Darstellung einiger neuer Derivate dieser Alkohole unternommen.

Cholesterinkalium. Bei der Einw. von K auf die äther. Lsg. des Cholesterins

erfolgt H-Entwickelung. Die Verb. gleicht in allen Eigenschaften dem schon bekannten Cholesterinnatrium, bei dessen Darstellung nach WALITZKY kein H entwickelt wird. Diese Angabe wird durch die Beobachtung des Vf. widerlegt, da nicht anzunehmen ist, daſs Na in anderer Weise als K wirkt. Die gefundenen Werte stimmen besser auf $C_{27}H_{45}OK$ als auf $C_{26}H_{43}OK$. Cholesterylpropionat, $C_{27}H_{45}COOC_2H_5$, durch Einw. von trockenem Cholesterin auf Propionsäureanhydrid erhalten. Aus der äther. Lsg. des Prod. fällt nach Zusatz von A. der Propionsäureester des Cholesterins. Die Verb., deren Eigenschaften Vf. bereits früher (**90**. I. 299) beschrieben hat, zeigt geschmolzen bei ihrer allmählichen Abkühlung ein prachtvolles Farbenspiel, welches ebendaselbst beschrieben und zum Nachweis des Cholesterins empfohlen worden ist. Zur Befreiung der nach diesem Verfahren auf Cholesterin zu prüfenden Substanz von Fetten erscheint das von KOSSEL und dem Vf. (**90**. II. 380) angegebene Verseifungsverfahren praktisch. Cholesterylbenzoat, $C_{27}H_{45}C_7H_5O_2$. Zur Darstellung dieser schon bekannten Verb. ist die Einw. von Benzoylchlorid auf Cholesterin sehr bequem. Die Rk. verläuft fast quantitativ, wenn man Cholesterin mit einem geringen Überschusse von Benzoylchlorid in Kölbchen auf 160° erwärmt. Mit Hilfe dieser Rk. konnte Vf. auch die Benzoësäureester des Cholesterins und Isocholesterins aus dem Verseifungsprod. des Wallfettes gewinnen. Vf. fand die Krystalle genau in der von SCHULZE beschriebenen Weise vor. Die Substanz zeigt zwei Schmelzpunkte bei 145,5° und bei 178,5°, sie giebt bei ihrem Erkalten die bekannten Farben.

Phtalsäurecholesterin, $C_6H_4(COOC_{27}H_{45})_2$, durch Zusammenschmelzen von trockenem Cholesterin mit Phtalsäureanhydrid bei 180°. Die Schmelze wird in Ä. gelöst und mit 95%ig. A. gefällt. F. 182,5°, in A. wl., in CS_2 und Chlf. ll. Benzyläther des Cholesterins, $C_{27}H_{45}.O.C_6H_5CH_2$, durch 12stündiges Zusammenschmelzen von Cholesterinnatrium und Benzylchlorid im geschlossenen Rohre bei 100° erhalten. Dünne Blättchen, welche bei 78° schm.

Bromcholesterylpropionat, $C_{27}H_{45}Br_2C_2H_5O_2$. Zur Darstellung wird das reine Propionsäurecholesterin in trockenem, reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Abkühlen so lange eine Lsg. von reinem Br in CS_2 eingetragen, bis sich eine bleibende Gelbfärbung bemerkbar macht. Während der Einw. ist keine Entwickelung von HBr bemerkbar. Durch Lösen in Ä. u. Fällen mit A. wird das Prod. gereinigt. F. 110°. Monobromcholesterylbenzoat, $C_7H_4BrO_2C_{27}H_{45}$. Diese in groſsen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Verb. wird ebenso erhalten wie die vorige, ist aber nicht wie diese ein Additionsprod., sondern ein Substitutionsprod. Die Verb. ist sehr beständig, in die nicht leuchtende Flamme gebracht, verpufft sie. F. 136°, bei welcher Temperatur Bromdämpfe entweichen. (Z. **15**. 37—48. 11/11. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.). SACHSSE.

Jan Swiatecki, *Alkaleszenz des durch Wirkung groſser Natrium sulfuricum-Gaben verdichteten Blutes*. Zuerst von C. SCHMIDT (1850), dann auch von neueren Beobachtern ist mitgeteilt worden, daſs die Alkaleszenz des Blutes bei Cholerakranken in der algiden Periode so bedeutend sinkt, daſs das Blut manchmal sogar blaues Lakmuspapier rot färben kann. Es entstand daher die Frage, ob die beobachtete Erscheinung nicht von den reichlichen Kotentleerungen abhängig sei, welche bei der genannten Krankheit auftreten, und Vf. unternahm es, durch eine Reihe von Verss. an Hunden festzustellen, welche Veränderungen in der Alkaleszenz des durch groſse Glaubersalzmengen verdichteten Blutes eintreten und in dieser Weise der Frage näher zu treten, ob auch in dieser Hinsicht eine Ähnlichkeit zwischen der experimentellen Oligaemia sicca und der bei Cholera sich entwickelnden existiert. Wenn man von Blutalkaleszenz spricht, so ist dabei im Auge zu behalten, daſs das Blut vorzugsweise saure Salze enthält, und die Bezeichnung alkal. nur als Ausdruck seines Verhaltens gegen gewisse, in der Chemie gebräuchliche farbige Reagenzien gelten darf. Diese

Eigentümlichkeit verdankt das Blut den im Plasma gelösten $NaHCO_3$ u. Na_2HPO_4 und Natriumalbuminaten, in Gegenwart welcher Verbb. die Blutsäuren zu schwach sind, um mittels Farbenreaktionen entdeckt zu werden. Daraus folgt, daſs man bei Bestimmung der Alkaleszenz, d. h. der Quantität der basischen Bestandteile, auch die Säuren in Betracht ziehen muſs, die negativ mit auf die Alkaleszenz einwirken. Unter den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Blutalkalien hat Vf. schlieſslich nach eingehender Erwägung aller Umstände der acidimetrischen den Vorzug gegeben.

Die Ergebnisse aller Verss. mit Hunden führten zu dem Schlusse, daſs die Alkaleszenz des Blutes bei der künstlich erzeugten Oligämie steigt. Es hat dies auf den ersten Anblick den Anschein, als ob diese Thatsache in Widerspruch mit der längst bekannten Erfahrung stände, wonach die Quantität der anorganischen Substanzen (Salze) im Blute bei Verdichtung desselben mittels abführenden Salzen abnimmt. Indes erklärt sich die Erscheinung einfach durch die gröſsere Transsudation von Säuren als von Alkalien aus dem Blute in den Darmtractus, in Übereinstimmung mit den Gesetzen der Osmose. Der Vers., die Blutalkaleszenzsteigerung bei Gebrauch von Mineralwasser ausschlieſslich durch Übergang von basischen Salzen aus dem Darme in das Blut zu erklären, ist nicht befriedigend. (Z. 15. 49—61. 11/11. Warschau. Pharmakol. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

John Marshall, *Transfusion von Mischungen defibrinierten Blutes und Kochsalzlösungen.* Die Frage der Transfusion hat dadurch eine neue Gestalt bekommen, daſs man versucht hat, die zur Transfusion erforderliche Blutmenge durch den Zusatz von Kochsalzlsg. zu vermindern oder einfach Kochsalzlsg. bei der Transfusion anzuwenden. Vf. hat zu seinen Verss. defibriniertes Blut benutzt. Aus der Carotis eines Kaninchens, das durch Ä. leicht betäubt war, wurde so lange Blut ausgelassen, bis durch Blutverlust hervorgebrachte Krämpfe eintraten. Gleich darauf wurde in die Jugularis eine dem verlorenen Blute im Volum gleiche Menge Fl. injiziert, die aus einem Volum defibrinierten und filtrierten Blutes von demselben Kaninchen und 9 Volumen einer 0,6%igen Chlornatriumlsg. zusammengesetzt war. Der Prozentgehalt an Oxyhämoylobrin sowohl als die Zahl der im Kubikmillimeter enthaltenen roten Blutkörperchen wurde vor und nach der Operation bestimmt. Nach derselben wurden diese Bestimmungen täglich oder innerhalb weniger Tage fortgesetzt, bis die Quantität von Oxyhämoglobin und die Zahl der Blutkörperchen ungefähr gleich wieder der vor der Operation geworden war. Als das auffallendste bei diesen Verss. hebt Vf. den Verlauf der Regeneration hervor. Es ist bemerkenswert, daſs die Zahl der Blutkörperchen vollständig im Laufe einer Woche regeneriert war, während 23 Tage vergingen, bis der Prozentgehalt an Oxyhämoglobin denselben Betrag wie vor der Operation erreicht hatte, in welcher Zeit die Zahl der Blutkörperchen sich beträchtlich über die vor der Operation vorhandenen vermehrt hatte. Wenn auch die für die numerische Regeneration der Blutkörperchen und die Erreichung des normalen Oxyhämoglobingehaltes erforderliche Zeit nicht in allen Verss. so auffallend verschieden war, wie bei den ersten Verss., so ist doch bei allen die Differenz ganz augenscheinlich. (Z. 15. 62—70. 11/11. Med.-Chem. Lab. d. Univ. von Pennsylvanien, Philadelphia.) SACHSSE.

E. Salkowski und **Muneo Kumagawa**, *Freie und gebundene Salzsäure im Magensafte.* G. KLEMPERER ist vor einiger Zeit zu dem Resultate gelangt, daſs alle chemischen, zum Nachweis der HCl im Magensafte angewandten Methoden die HCl auch dann als frei vorhanden angeben, wenn sie in Wirklichkeit nicht ganz frei, sondern an Basen gebunden sei, daſs somit die chemischen Methoden zum Nachweis der HCl ungeeignet seien, da und insofern Basen im Magensaft vorhanden sind. Die Substanzen, welche KLEMPERER zum Beweise seiner Ansicht benutzt hat, sind: 1. Amido-

säuren der Fettsäurenreihe, wie Glykokoll, Leucin, 2. die etwa bei der Milchsäuregärung und der Magenverdauung sich bildenden basischen Prodd., 3. das Chinin. Nach Verss. der Vff. ergiebt sich, daſs angemessen verd. Lsgg. von salzsaurem Leucin mit Pepsin versetzt, ebensogut verdauen wie eine gleich konz., dieselbe Quantität Pepsin enthaltende Salzsäure. Auch für das Alanin ist eine hemmende Wirkung bestimmt zu verneinen. Faſst man das Gesamtresultat der Verss. mit Amidosäure zusammen, so ergiebt sich, daſs allerdings, wie KLEMPERER ausführt, die an Amidosäuren gebundene HCl bei der chem. Unters. als HCl erscheint, daſs dies aber kein Fehler der Methode ist, sondern im Gegenteil ein groſser Vorzug, da diese an Amidosäure gebundene HCl bei der Verdauung auch als freie HCl funktioniert. Jede Methode, welche die an Amidosäure gebundene HCl als frei erscheinen läſst, ist folgerichtig als brauchbar anzusehen. Dies thut die Titriermethode, ferner, wie KLEMPERER gezeigt hat, die CAHN- v. MEHRING'sche Cinchoninmethode und ohne Zweifel auch die SJÖQUIST'sche. Alle ergeben auch das richtige Maſs für die Gegenwart freier HCl. Von den qualitativen Rkk. giebt nach Ansicht der Vff. die Methylviolett-Rk. gleichfalls ein richtiges Resultat, wenn man davon absieht, daſs die durch salzsaures Leucin entstehende Bläuung einen leicht violetten Ton hat. Die GÜNZBURG'sche Rk. fällt dagegen mit salzsaurem Leucin negativ aus, führt also zu einem falschen Resultate.

Die etwaigen bei der Milchsäuregärung und der Verdauung entstehenden basischen Substanzen konnten Vff. nicht in den Kreis der Betrachtung ziehen, da sie nicht näher bekannt sind. Vff. können indes die Beweiskraft der Verss., welche KLEMPERER angestellt hat, um nachzuweisen, daſs die Basen gleichfalls nicht imstande sind, HCl chemisch zu binden, nicht anerkennen. Man bewegt sich überall nur im Kreise von Möglichkeiten, solange man nicht mit den rein dargestellten Körpern arbeiten kann.

Besonders interessante Verhältnisse bietet das Chinin. Dasselbe bildet mit HCl eine gut krystallisierende Verb. $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + 2H_2O$, deren Lsg., mit sehr empfindlichem Lackmuspapier geprüft, ganz schwach alkal. reagiert. Daſs eine solche Lsg. mit Pepsin versetzt verdauende Wirkung nicht ausüben kann, ist selbstverständlich. Wenn nun in diesem Salze bei der chem. Unters., vor allem beim Titrieren mit Natron, die HCl als frei erschiene, so würde nicht zu bestreiten sein, daſs die Methode der Unters. in diesem Falle zu ganz falschen Vorstellungen führte. Nach KLEMPERER ist dies nun in der That der Fall. Indes gilt dies nur für das von demselben angewandte Phenolphtaleïn, allen anderen Indikatoren gegenüber, Lackmus, Rosolsäure, Methylorange, durch eine Spur Säure rot gefärbt, und Kongorot, durch eine Spur Säure blau gefärbt, reagiert die Lsg. des salzsauren Chinins unzweifelhaft schwach alkal. Während also der Satz von KLEMPERER, daſs salzsaures Chinin beim Titrieren als freie HCl erscheint, auf den Fall einzuschränken ist, daſs man als Indikator Phenolphtaleïn anwendet, ist seiner Angabe, daſs eine Lsg. von salzsaurem Chinin, nach BIDDER und SCHMIDT untersucht, als freie HCl erscheinen würde, unbedingt beizupflichten. Praktisch kommt dies nicht in Betracht, da niemand Magensaft für klinische Zwecke nach BIDDER und SCHMIDT untersuchen wird. Inzwischen ist nun aber eine neue von SJÖQUIST (**88**. 1495) ausgearbeitete Methode zur quantitativen Bestimmung der HCl im Magensaft in Gebrauch gekommen, welches indessen den gröſsten Teil der an Chinin gebundenen HCl als frei ergiebt und in diesem Falle zu falschen Resultaten führt. Salzsäure, die so viel Chinin gelöst enthält, daſs die Hälfte der HCl durch das Chinin gebunden ist, hat gleichfalls keine peptische Wirkung, sie ist physiologisch unwirksam, obwohl sie chemisch zum Teil frei ist. Jede Methode, welche in diesem Falle freie HCl nachweist, ist zu verwerfen, also sowohl die Titrierung, welche den gröſsten Teil der einen Hälfte als frei ergiebt, als auch die SJÖQUIST'sche Methode, welche, nach den Verss. mit salzsaurem Chinin zu schlieſsen, nicht allein die eine Hälfte der HCl als frei erscheinen läſst, sondern auch noch den gröſsten Teil der anderen Hälfte. Von den qualitativen Proben liefert

die Methylviolett-Rk. gleichfalls ein falsches Resultat, wenn man davon absieht, daſs das Blau eine leicht violette Nüance hat; die GÜNZBURG'sche Rk. fällt unsicher aus. (VAr. **122**. 235—52. Berlin. Pathol. Inst.) SACHSER.

O. John, *Einwirkung organ. Säuren auf die Stärkeumwandlung durch den Speichel.* Bei seinen Verss. über die Anwendbarkeit des Saccharins (**90**. I. 1009) hat SALKOWSKI auch die Verdauung des Amylums unter dem Einflusse dieses Stoffes geprüft und ist dabei zu dem Resultate gelangt, daſs das Saccharin sowohl in konz., als auch in fünffach verd. Lsg. die Einw. des Speichelfermentes auf Amylum vollständig aufhebt. Diese Wirkung sah SALKOWSKI lediglich als Säurewirkung an, da sie vollständig verschwindet, sobald man die Mischung neutralisiert. Zur Unterstützung dieser Meinung wurden dann von SALKOWSKI weitere Verss. mit Essigsäure und Weinsäure angestellt, die nun vom Vf. fortgesetzt worden sind. Das Facit derselben ist folgendes: Die organischen Säuren der Fettreihe wirken in sehr geringen Mengen ebenso wie die Salzsäure befördernd auf die Umwandlung der Stärke durch gemischten, alkal. reagierenden, unfiltrierten Speichel ein. Diese Wirkung beruht auf einer Bindung der Säure. Durch geringe Mengen freier Säure tritt eine Hinderung der Speichelwirkung ein. Der Hemmungskoëffizient steht in keinem Verhältnisse zur chemischen Konstitution der Säuren. Die auf den Gesamtkörper am giftigsten wirkende Oxalsäure hat auch das gröſste Hemmungsvermögen auf den diastatischen Prozeſs, die am meisten in der menschlichen Haushaltung angewandte Essigsäure beinahe das geringste, eine Thatsache, die vielleicht in der Anpassungstheorie ihre Erklärung findet. Aus diesen Sätzen geht so viel mit Gewiſsheit hervor, daſs eine Bindung des Speichelfermentes an Säure nicht das wirkende Prinzip der Hinderung ist. Eher könnte man die Wirkung organischer Säuren auf das Speichelenzym in ihrer Gesetzlosigkeit mit der Wirkung antibakterieller Mittel auf den vitalen Prozeſs der niedrigsten Lebewesen vergleichen. (VAr. **122**. 271—83. Berlin. Patholog. Inst.) SACHSER.

Johann Neumayer, *Untersuchungen über die Wirkung der verschiedenen Hefearten, welche bei der Bereitung weingeistiger Getränke vorkommen, auf den tierischen und menschlichen Organismus.* Die mit Reinkulturen verschiedener Hefearten (zwei untergärigen Kulturhefen, zwei Weiſsbierhefen, einer Branntweinhefe, drei wilden Hefen aus Bier, zwei desgleichen aus Traubenmost, einem Saccharomyces apiculatus u. zwei Torulaarten) ausgeführten Verss. zeigten, daſs alle sehr resistent gegen die Verdauungssäfte sind u. den ganzen Verdauungskanal des Menschen u. der Tiere passieren, ohne dabei getötet zu werden u. ihr Gärvermögen zu verlieren. Sie können in groſser Menge genossen werden, ohne Schaden für die Gesundheit, wenn dabei jede Zufuhr einer vergärbaren Substanz vermieden wird. Wird mit irgend einer Hefeart, welche ein nennenswertes Gärvermögen besitzt, eine vergärbare Substanz eingeführt, so ist immer eine Schädigung des Organismus (Magen-Darmkatarrh) zu erwarten. Das schädigende Moment sind weder die Hefezellen, noch ihre Stoffwechselprodd., sondern abnorme Gärprodd., deren Bild. durch die hohe Temperatur des Körpers veranlaſst ist u. den sämtlichen Hefearten, sowohl den Kulturhefen, als auch den wilden Hefearten, zukommt. Verläuft die Gärung bei niederer Temperatur, so vermag keine Hefeart diese schädlichen Prodd. zu bilden oder wenigstens nicht in solcher Menge, daſs eine Schädigung des Organismus wahrgenommen werden könnte. Die mit verschiedenen Hefereinkulturen angestellten Gärverss. weisen darauf hin, daſs die Hefen den Geschmack des Bieres sehr beeinflussen können. Subkutan Tieren injiziert, verhalten sich alle Hefearten vollkommen ähnlich, indem sie niemals aktiv schädigend wirken. Die Hefezellen fallen immer sehr bald der Vernichtung anheim. (Dissert. München 1890; VNa. **5**. 190—91.) PROSKAUER.

L. Böhm, *Quantitative Untersuchungen über die Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers bei innerlicher Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum.* Die

Mehrzahl der Unterss. über Resorption u. Ausscheidung des Quecksilbers beschränkt sich auf den Menschenharn u. den qualitativen Nachweis. Die qualitative Prüfung des Harns auf Hg vermag im Falle positiven Ergebnisses den Nachweis zu liefern, daſs Resorption u. Ausscheidung stattgefunden hat, giebt aber keinen bestimmten Aufschluſs darüber, ob die eine oder die andere vollständig erfolgt ist. Diesen Aufschluſs vermögen nur quantitative Unterss. zu geben, welche sich auf Kot u. Harn, je nach der Lage des Versuchsobjektes auch auf dessen Organe zu erstrecken haben. Nach verschiedenen Arbeiten werden Sublimat u. Kalomel vom Darme aus nur zum Teil resorbiert, zum gröſseren Teile aber mit dem Kote wieder ausgeführt. Nachdem nun durch MÜLLER der Nachweis geführt wurde, daſs nach innerlicher Verabreichung des Hydrargyrum salicylicum reichlich Hg im Harn auftritt, somit zweifellos vom Magendarme aus Resorption des genannten Präparates stattfindet, schien die Frage nahe gelegt, ob auch hier die Resorption eine unvollständige sei.

Nach einer Kritik der Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Hg in tierischen Ausscheidungen angegeben wurden, bleibt Vf. bei dem Verfahren WINTERNITZ stehen. Dasselbe ist folgendes: Mehrere Liter des Menschenharnes werden mit $^1/_{10}$ Vol. konz. HCl vermischt u. nach 1—2 Tagen filtriert. Das Filtrat muſs sodann durch Glasröhren flieſsen, welche mit aufgerolltem Kupferdrahtnetze gefüllt sind, u. zwar muſs jeder Liter eine ca. 30 cm hohe Kupferschicht zweimal durchflieſsen, wobei die Geschwindigkeit so reguliert wird, daſs die einmalige Durchströmung 24—48 Stdn. dauert. Nachdem die Kupferrollen mit W., A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet sind, kommen sie in ein Bajonettrohr aus leicht schmelzbarem Glase unter Vorlage einer 4 cm langen Schicht gekörnten Kupferoxydes, u. für den Fall, daſs der Harn Jod enthalten hat, unter weiterer Vorlage einer Spirale aus Silberdraht. Nach vollendeter Füllung wird das dem Bajonett entgegengesetzte Ende des Rohres in eine 4 mm weite, 20 cm lange Kapillare ausgezogen, welche an beiden Enden Erweiterungen trägt. In die äuſsere Erweiterung wird ein mäſsig fester Pfropfen von 3—4 Blättern Blattgold eingeführt u. hierauf dieselbe zu einer Kapillare ausgezogen. Das Rohr wird hierauf in einen Verbrennungsofen so gelegt, daſs die Kapillare sich auſserhalb des Ofens befindet u. durch eine Asbestplatte vor der Ofenwärme geschützt ist. Das Bajonett wird mit einem Gasentwickler verbunden, welcher trocken u. möglichst O-freie CO_2 liefert. Man leitet ca. $^1/_4$ Stde. diese CO_2 durch die Röhre, ermäſsigt sodann den Strom derselben auf ca. 40 Blasen in der Minute u. erhitzt die CuO-Schicht zur dunklen Rotglut, um dann die Erhitzung der Kupferrollen vom Bajonett aus zu beginnen u. in $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. zu vollenden. Zuletzt wird die der Füllung zunächst gelegene Erweiterung der Kapillare erhitzt. Nach Auslöschen der Flamme wird das Durchleiten der CO_2 noch ca. $^1/_4$ Stde. fortgesetzt, die Kapillare abgesprengt, im trockenen Luftstrome getrocknet u. gewogen. Dann wird dieselbe in einer schwer schmelzbaren Röhre unter Anwendung eines rascheren CO_2-Stromes geglüht u. zurückgewogen. Die Gewichtsabnahme giebt das Gewicht des in der untersuchten Harnmenge enthaltenen Hg.

Bei Verwendung dieser Untersuchungsmethode auf Hundeharn ist nicht zu übersehen, daſs sich bei Zusatz von HCl zu demselben Kynurensäure u. Schwefel ausscheiden kann, u. daſs dieser Nd. bei der Verwandtschaft des S zum Hg nicht ohne weiteres vernachlässigt werden darf. Es machte sich daher die Zerstörung der organischen Substanz notwendig. Zur Ausführung derselben wurde die mit HCl vermischte Fl. oder die mit W. u. HCl übergossenen Filter mit den Rückständen auf dem Wasserbade erwärmt u. in kleinen Pausen Kaliumchlorat so lange zugesetzt, bis ein starker u. anhaltender Chlorgeruch auftrat. Zur Austreibung desselben wurde die Fl. auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme längere Zeit digeriert u. dann filtriert u. ausgewaschen. Die Filtrate wurden dann nach dem Verfahren von WINTERNITZ mit geringen Modifikationen untersucht.

Als Hauptresultat bezüglich der gestellten Frage ergiebt sich aus den Verss., die nach dem angedeuteten Verfahren ausgeführt wurden, dafs bei innerlicher Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum die Resorption eine unvollständige, aber doch beträchtlichere u. wahrscheinlich reichlichere ist, als bei nicht giftigen Gaben von Kalomel. (Z. 15. 1—36. 11/11. München. Chem. Lab. der Centraltierarzneischule.)

SACHSSE.

Hermann Hildebrandt, *Physiologische Wirkung der hydrolytischen Fermente.* Die Erfahrungen, welche man über die pyretische Wirkung gewisser ungeformter Fermente gemacht hat, war die Veranlassung, auch eine Reihe anderer Fermente in dieser Richtung zu prüfen, u. zwar speziell Pepsin, Chymosin (Labferment), Invertin, Diastase, Emulsin und Myrosin. Sämtliche Stoffe zeigten sich toxisch. Bei Pepsin, Invertin u. Diastase konnte man bis 0,05 g gehen, ohne den Tod der Tiere (mittelgrofse Kaninchen) zu veranlassen. Bei einer Gabe von 0,1 g trat der Tod zwischen 2 u. 4 Tagen ein. Bei Dosen zwischen 0,05 u. 0,1 erfolgte der Tod bisweilen erst nach einer oder mehreren Wochen. Bei Emulsin und Myrosin war bereits eine Dose von 0,05 g sicher tödlich, und zwar in 2—4 Tagen, nach 0,025 g trat der Tod erst nach $1^1/_2$ Wochen ein. Bei Hunden waren von Pepsin u. Invertin relativ gröfsere Dosen, nämlich pro Kilogramm 0,1—0,2 g erforderlich, um den Tod herbeizuführen. Bei Chymosin ist die tödliche Dose eine relativ enorm hohe, sie beträgt 2 g für Kaninchen von etwa 1,5 kg. Schon die eben tödlichen Dosen, noch mehr die höheren Gaben der genannten Fermente erzeugen eine beträchtliche Temperatursteigerung von durchschnittlich 2°. Dieselbe beginnt meist $1^1/_2$ Stunden nach der Injektion, erreicht 4—6 Stunden nachher ihr Maximum, erhält sich auf dieser Höhe bisweilen Tage lang und sinkt oft am Tage vor dem Tode der Versuchstiere unter die Höhe der Anfangstemperatur. Bei direkter Injektion des Fermentes in die Blutbahn steigt die Temp. schneller als bei subkutaner Injektion.

Es schien lohnend, den physiologischen Mechanismus jener Temperatursteigerung zu verfolgen u. zu diesem Zwecke zunächst die durch das Ferment hervorgebrachten Änderungen im Wärmehaushalte, d. h. die Verhältnisse von Wärmeproduktion und Wärmeausgabe näher zu untersuchen. Die Wärmeabgabe wurde kalorimetrisch festgestellt, die Wärmeproduktion ergab sich durch Rechnung aus dem Vergleich der Wärmeabgabe u. Wärmevorrat vorher u. nachher, welch' letzterer durch Messung der Innentemp. unter Berücksichtigung der Wärmekapazität des tierischen Organismus zu konstatieren ist. In der Mehrzahl der Verss. war in der *Periode des Anstiegs der Temperatur* die Wärmeabgabe im Vergleiche zur Norm vermindert, doch fanden sich auch Ausnahmen. Aus allem geht hervor, dafs ausschliefslich von vermehrter Wärmeproduktion oder verminderter Wärmeabgabe die Steigerung der Temp. unmöglich abzuleiten ist. Ausschliefslich die Differenz beider Momente ist das konstant sich zeigende, von ihr allein ist die Steigerung der Temp. abhängig. Das Ansteigen der Temp. geht selbst bei derselben Tierspezies nicht nach einem einheitlichen Schema vor sich, u. noch beträchtlicher sind die Unterschiede, welche die verschiedenen Tierspezies in dieser Beziehung erkennen lassen. Während der *Periode der Höhe der Temperatursteigerung* war die Wärmeabgabe durchgehends gesteigert, und zwar bei Kaninchen bis reichlich $^1/_3$, bei Hunden u. Katzen etwas weniger. Absolutes Konstantbleiben der Fiebertemp. vorausgesetzt, mufs auch die Wärmeproduktion in dieser Periode entsprechend gesteigert sein. Noch gröfser als auf der Höhe des Fiebers hat sich die Wärmeabgabe in der *Periode der Entfieberung* herausgestellt. So auffallend und so typisch in diesem Stadium die Vergröfserung der Wärmeabgabe ist, so mufs doch auch hier als das stets gleichmäfsig in allen Verss. wiederkehrende nicht die absolute Vergröfserung, sondern die relative Vergröfserung im Vergleich zur Wärmeproduktion angesehen werden. Auch hier ist es also die Differenz der beiden Werte und nicht die absolute Höhe des einen oder des anderen, auf die es ankommt.

Für die Ermittelung der *Ursachen der Änderung des Wärmehaushaltes* ist das Benehmen der Tiere von Bedeutung, welches als Bestreben zu einer Wärmesparung aufzufassen ist. Es scheint eine unwillkürliche Steigerung der Wärmeproduktion bei einem Organismus einzutreten, dessen Regulation durch die eingeführte Schädlichkeit auf einen höheren Grad eingestellt ist, der aber auf noch zu niedriger Temperaturhöhe sich befindet. Der Organismus fühlt sich infolge dessen zu kühl u. bewirkt zum gröfsten Teile unwillkürliche Korrektur des Mifsverhältnisses. Aus den Verss. geht zweifellos hervor, dafs das fermentvergiftete Tier zur Zeit der gesteigerten Temp. im wesentlichen für die Temperaturhöhe reguliert, welche es thatsächlich besitzt. Damit sind widerlegt Vorstellungen, welche die Temperatursteigerung auf eine Schwächung des Wärmeabgabemechanismus oder auf eine übermäfsige Steigerung der Wärmeproduktion bei Fortbestehen der normalen Regulation beziehen möchten.

Die pathologischen Veränderungen waren im wesentlichen bei den angewandten Fermenten die gleichen, nur das Labferment zeigte ein abweichendes Verhalten. Die relative Unwirksamkeit des Chymosins ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dafs es durch die anhaltend einwirkende Körperwärme zerstört wird, während für die anderen Fermente die Zerstörungstemp. etwas höher liegt. Bei dieser Auffassung lag es nicht fern, das durch das Ferment erzeugte Fieber allgemein als eine Schutzmafsregel des Organismus anzusehen, welche durch Erhöhung seiner Eigenwärme den eingedrungenen Feind besser zu überwältigen vermöchte. Bringt man ein Tier durch künstliche Überhitzung (im Thermostaten) in die Lage, vermöge seines etwa 42° heifsen Blutes, das Ferment um 25% seiner ursprünglichen Stärke abschwächen zu können, so könnte möglicherweise die unter normalen Verhältnissen tödliche Dosis überwunden werden. Durch derartige, meist 4—5 Stunden lang anhaltende Erhöhung der Eigenwärme der Tiere gelang es in der That, bei etwa 10 Doppelverss. stets das künstlich erwärmte Tier gegen die schädigenden Wirkungen des Fermentes ganz oder bis zu einem gewissen Grade zu schützen.

Bekanntlich giebt es eine Reihe chemischer Stoffe, welche die Fermente schädigen, es führte dies zur *Unters. bezüglich Ferment zerstörender Stoffe im Organismus.* Ein Beispiel hierfür liegt in der Beobachtung HAMMARSTEN's vor, dafs das Blutserum die Eigenschaft hat, die koagulierende Wirkung des Labfermentes aufzuheben. Verss. mit Blutserum auf andere Fermente (Diastase u. Invertin) berechtigten indes nicht zu der Annahme, dafs es im Organismus derartige, die Fermente schädigende Substanzen gebe, lassen es indes immerhin als möglich erscheinen, dafs vielleicht dem lebenden Protoplasma des Blutes, den körperlichen Elementen desselben eine derartige Eigenschaft zukäme. Anderweite Beobachtungen wiesen mit Sicherheit darauf hin, dafs die Fermente Blutgifte seien u. speziell die roten Blutkörperchen schädigten, indem sie ihnen den Farbstoff entziehen. Die Verss. zeigten indes, dafs wenn auch die Blutkörperchen unter den Fermenten leiden, dem doch kein Vorgang zu Grunde liegt, der zur Zerstörung des Fermentes führt. Es handelt sich demnach nicht um Änderungen, die der Organismus an den Fermenten vornimmt, um sich ihrer zu entledigen, sondern nur um direkte Einw. des Fermentes auf das Blut, u. die Fermente können, wie in anderen Fällen, an den roten Blutkörperchen Veränderungen hervorrufen, ohne selbst nachweisbar zerstört zu werden.

Die Fermente bewirken eine *Änderung der Gerinnungstendenz des Blutes.* Dieselben besitzen die Eigenschaft, zu frisch entleertem Blute zugesetzt, die Gerinnung desselben zu verzögern. Eine auffallende Ausnahme macht in dieser Beziehung das Chymosin, welches, wie erwähnt, leicht durch die im Blute enthaltenen Stoffe zerstört wird. Die Veränderungen, auf denen die Verzögerung der Blutgerinnung beruht, sind nur zeitweilige, und das Eingreifen der Fermente in den bei der Gerinnung sich abwickelnden chemischen Vorgang wird nicht bedingt durch eine gleichzeitige

Schwächung der Fermente, also auch hier wirken die Fermente, ohne in ihrer molekularen Struktur Veränderung zu erleiden.

Direkte *Beziehungen des Fiebers zu den beobachteten Blutveränderungen* lassen sich nicht konstatieren. Bei Kaninchen wurde selbst bei intravenöser Injektion der Fermente nur vorübergehend Schwergerinnbarkeit des Blutes beobachtet, keine vollständige Ungerinnbarkeit, gleichwohl trat auch hier Fieber ein. Die vollständige Ungerinnbarkeit des Blutes ist also nicht notwendige Voraussetzung für den Eintritt des Fiebers. Aber unzweifelhaft sind die Blutveränderungen, welche bis zur Ungerinnbarkeit des Blutes führen können, u. das Fieber koordinierte Folgen gleicher Ursache. Hiernach bleibt nur übrig, das Fieber als eine direktere, wenn auch keineswegs direkte Wirkung der eingeführten Fermente aufzufassen, bez. als Rk. des Organismus auf das feindliche Agens. Wahrscheinlich ist eine zentrale Wirkung der Fermente anzunehmen, d. h. eine vielleicht indirekte, nämlich eine durch Fermentationsprodukte entfaltete Wirkung auf die die Wärmeeinstellung bestimmenden Zentren. (VAr. **121**. 1—43. Breslau. Pharmakol. Inst.) SACHSSE.

Hermann Hildebrandt, *Wirkung hydrolytischer Fermente auf Blut.* In seiner obenstehenden Arbeit hat Vf. die Beobachtung gemacht, daſs durch hydrolytische Fermente in isotonischer NaCl-Lsg. aus zugesetztem (Kaninchen-) Blute eine Auflösung und Reduktion des Hämoglobins stattfindet, was bekanntlich ohne Fermentzusatz nicht geschieht. Zur Vervollständigung dieser Beobachtungen wurden weitere Verss. angestellt, welche dazu bestimmt waren, den geschilderten Vorgang deutlich in seine zwei Komponenten, Lsg. und Reduktion, zu zerlegen. Vf. hat dementsprechend durch Anwendung verschieden verdünnter hypisotonischer NaCl-Lsgg. auch auf der fermentfreien Seite die Lsg. des Oxyhämoglobins erzielt und die Zeiten verglichen, nach welchen durch Sauerstoffzehrung in gleich konzentrierten fermenthaltigen und fermentfreien Lsgg. die Reduktion des Oxyhämoglobins stattfand. Wurde hierbei zu den Lsgg. der zehnte Teil defibrinierten Blutes gesetzt, so löste sich der Farbstoff in den fermenthaltigen wie auch in den fermentfreien Proben so massenhaft, daſs ein etwaiger Unterschied in der Intensität des Lösens sowie in der Schnelligkeit der Reduktion des Hämoglobins nicht deutlich genug wahrnehmbar sein konnte. Es wurden daher in weiteren Verss. nur wenige Tropfen defibrinierten Blutes zugesetzt. War in den Lsgg. das Verhältnis von Aq. dest. zu 0,6 %iger NaCl-Lsg. wie 1 : 3, und betrug die Menge des defibrinierten Blutes zwei Tropfen, so löste sich in einigen Verss. alles Hämoglobin vollständig. Es trat die interessante Erscheinung zu Tage, daſs nach 36—48stündigem Stehen (im Eisschranke) in den fermenthaltigen Proben das Oxyhämaglobin sich zu reduzieren begann, während in den fermentfreien Proben die Reduktion erst viel später und in geringerer Deutlichkeit auftrat. Besonders auffallend war der Unterschied, wenn die Proben zur Vermeidung von O-Zutritt mit einer Ölschicht bedeckt waren. Bei den oben angegebenen Mischungsverhältnissen sammelte sich in einigen Verss. allmählich das Blut am Boden des Glases. Dasselbe zeigte in den fermenthaltigen Proben nach 36stündigem Stehen einen mehr weinvioletten Ton gegenüber dem scharlachroten in den Kontrollen. Durch Umschütteln wurde der Blutfarbstoff schlieſslich zur Lsg. gebracht, und es lieſs sich auch spektroskopisch nachweisen, daſs alles Hämoglobin in den ölüberschichteten fermenthaltigen Proben reduziert war, während in den fermentfreien, ebenfalls mit Öl überschichteten Proben zuweilen selbst nach Tagen kein reduziertes Hämoglobin beobachtet wurde. (VAr. **122**. 375—76. Breslau. Pharmakol. Inst.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

H. Joshua Phillips, *Die Bestimmung des Schwefels im Kupfer.* Daſs man vor der Fällung der H_2SO_4 durch Bariumchlorid erst die zur Auflösung des Kupfers

verwandte HNO_3 durch Eindampfen mit HCl zerstören muſs, scheint der Vf. als selbständige Entdeckung zu betrachten. (ChN. **62**. 239; London.) BODLÄNDER.

G. A. Le Roy, *Volumetrische Analyse des Chlorschwefels.* Das Handelsprodukt zeigt in seiner Zus. namhafte Schwankungen. Der Chlorschwefel S_2Cl_2 mit 47,41 % S und 52,59 % Cl kann beträchtliche Mengen von S und Cl auflösen, und diese Verunreinigungen sind nach der Art der Darstellung in Bezug auf Menge verschieden. Die Fabrikanten von vulkanisiertem Kautschuk haben an der Konstanz des von ihnen angewandten Prod. das gröſste Interesse, trotzdem giebt es aber noch keinen raschen Weg zur Prüfung des Chlorschwefels. Das Verfahren, welches Vf. zu diesem Zwecke vorschlägt, besteht im Folgenden. Eine abgewogene oder abgemessene Menge des Chlorschwefels wird in ein abgemessenes Volum verd. Natronlauge (19,37 g Na_2O pro Liter = 10 g Schwefel) gebracht. Das Chlorid zers. sich, indem es Sulfid, Hyposulfit, Sulfit, Sulfat und Chlornatrium giebt; während sich freier Schwefel abscheidet, der sich aber beim Erhitzen rasch l. Ist dies eingetreten, so fügt man zu der wieder abgekühlten Fl. Wasserstoffsuperoxyd hinzu und erhitzt gelinde. Die S-Verbb. verwandeln sich dabei rasch in Sulfate, und man zerstört nun den Überschuſs des Superoxyds, indem man die Fl. zum Kochen bringt. Man titriert nun alkalimetrisch das überschüssige Natron mit Salpetersäure (39,35 HNO_3 pro Liter) und fügt zu der Menge des so gefundenen Natrons die Menge Natron hinzu, welche als NaCl (durch das Chlor des Chlorschwefels entstanden) in der Fl. vorhanden ist, und welche erst bei der zweiten, nun folgenden Operation gefunden wird. Zieht man diese Summe von dem angewandten Natron ab, so erhält man natürlich das als Sulfat vorhandene Natron, woraus sich die Menge des Schwefels berechnet. In der erhaltenen neutralen Fl. bestimmt man das Chlor maſsanalytisch nach bekannten Methoden. (Msc. [4]. **4**. 1115—16. November.) SACHSSE.

Adolf Becker, *Die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak durch den galvanischen Strom.* Die von VORTMANN (**90** II. 773) kürzlich angegebene Methode zur Bestimmung von N_2O_5 durch Elektrolyse beruht auf einer Reduktion durch abgeschiedenen Metallwasserstoff. VORTMANN elektrolysiert das Nitrat in schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von $CuSO_4$. Da die frei werdende verd. HNO_3 nicht direkt elektrolysiert wird, so bleiben zur Erklärung der Rk. nur die durch Einw. der Kationen auf HNO_3 resultierenden Prozesse übrig. Als Kationen treten H und Cu auf, welche beide für sich obiger Rk. nicht fähig sind, da weder ein Gemisch von H_2SO_4 und HNO_3, noch $Cu(NO_3)_2$ bei der Elektrolyse NH_3 liefern. Beide Kationen müssen demnach als chem. Verb. in Aktion treten, als Kupferwasserstoff:

$$HNO_3 + Cu_2H_2 = 3H_2O + Cu_2 = NH_3.$$

Durch Palladiumwasserstoff wird diese Rk. momentan stattfinden, wie überhaupt die Reduktionsgeschwindigkeit von der Natur des Metallwasserstoffs abhängen und durch die Bedingungen, welche die Bildung des Metallwasserstoffs bei der Elektrolyse begünstigen, erhöht werden wird. (ChZ. **14**. 1557.) HEFELMANN.

C. H. Jones, *Die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds für die quantitative Analyse und die wichtigen Methoden zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.* Die einschlägigen Methoden werden aufgezählt, und daran wird die Empfehlung der Anwendung des H_2O_2 zur Bestimmung der Mennige und des Bleisuperoxyds geknüpft. Man bringt ein Gemisch von H_2O_2 mit HNO_3 in ein ERLENMEYER'sches Kölbchen, und in dasselbe stellt man ein Glasröhrchen mit der abgewogenen, zu untersuchenden Probe. Das Kölbchen wird mit einem Nitrometer oder einer Gasbürette verbunden und durch eine Bewegung des Kölbchens wird die Mennige mit der H_2O_2-Lsg. in Berührung gebracht; es entwickelt sich Sauerstoff, dessen Hälfte aus der Mennige stammt, und dessen Messung zur Berechnung des Gehalts an Pb_3O_4 oder PbO_2 dient.

Um CO_2 zu absorbieren, die durch die HNO_3 aus in der Probe enthaltenen Carbonaten entwickelt werden würde, macht man die Sperrfl. im Nitrometer schwach alkalisch. Durch Mennige im Überschufs kann auf gleichem Wege der Gehalt einer H_2O_2-Lsg. ermittelt werden (vgl. LUNGE **90**. I. 731). (Anl. **16**. 215—19. JOHN HOPKIN's Univ.) BODLÄNDER.

Thos Fairley, *Über den Nachweis und die Trennung kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Uran.* Fügt man zu 5 ccm einer sehr verdünnten Lsg. von H_2O_2 1—2 ccm Ä. und mittels eines Glasstabes einen Tropfen Chromsäurelsg., so erhält man nach dem Schütteln noch bei Ggw. von nur 0,25 mg H_2O_2 deutliche Blaufärbung des Ä. — Noch geringere Mengen H_2O_2 kann man durch die Rk. mit Urannitrat nachweisen, über die der Vf. früher Angaben gemacht hat (ZCh. **1877**. 1—24 u. 125—43). Hierbei entsteht ein Nd. von Urantetroxyd, der gewogen und zur Bestimmung des H_2O_2 benutzt werden kann. Noch 0,05 mg H_2O_2 oder 0,5 mg Uran können mit Hilfe der Rk nachgewiesen werden, und auf Zusatz von A. zur Lsg. entstehen nach längerer Zeit auch bei Ggw. von nur 0,025 mg H_2O_2 bezw. 0,25 mg Uran noch deutliche Ndd. (ChN. **62**. 227.) BODMÄNDER.

Ant. Ihl, *Pyrrol, ein Reagens für Aldehyde. Lepidin*, $C_{10}H_9N$, *ein Reagens für Holzstoff und eine Reihe von ätherischen Ölen.* Die Rk. mit *Pyrrol* auf Lignin ist viel empfindlicher als die Phloroglucinrk. In Ggw. von Vanillin und HCl bei gewöhnlicher Temperatur ruft Pyrrol nur schwache Gelbfärbung hervor, erst beim stärkeren Erwärmen tritt intensive Rotfärbung ein. Alkoh. Pyrrollsg. ist bei Ggw. von HCl überhaupt ein empfindliches Reagens auf Aldehyde; die Rotfärbung zeigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, sicher beim Erwärmen.

Lepidin aus Teer, von TROMMSDORFF bezogen, ist ebenfalls ein brauchbares Reagens. *Holz*, mit alkoh. Lepidinlsg. benetzt, färbt sich auf Zusatz von HCl nach kurzer Zeit hochrot. Äth. Öle, welche Derivate des Allylbenzols, $C_6H_5.C_3H_5$, enthalten, geben ähnliche Farbrkk. *Zimmtöl*, mit alkoh. Lepidinlsg. versetzt, giebt bei Zusatz von konz. HCl eine prächtige hochrote Färbung; *Pimentöl*, so behandelt, zuerst einen gelblichen Nd., der schnell intensiv rot wird; *Nelkenöl* reagiert ähnlich. *Sassafrasöl* liefert einen gelblich-weifsen, bald rot werdenden Nd. *Estragonöl* einen weifsen, bald zinnoberrot werdenden Nd. *Fenchel- und Sternanisöl* geben nur gelbliche Färbungen, Anisöl liefert keine Rk. — Die Lepidinrkk. stehen denen des Pyrrols sehr nahe, doch wirkt letzteres viel empfindlicher. (ChZ. **14**. 1571.) HEFELMANN.

O. F. Müller, *Ein Beitrag zur Schiff'schen Farbreaktion.* Der Übergang der roten Farbe einiger mit Fuchsin gefärbter Lacke in's Violette veranlafste Vf., die Wirkungsweise einiger Harze und deren Lsgsmittel. sowie einiger anderer Stoffe zu unters. Als Reagens wurde verwandt eine durch SO_2 völlig entfärbte 0,025%ige Fuchsinlsg. Geprüft wurden: Körnerlack, Rubin-, Orange- und gebleichter Schellack, ferner Sandarak, Kopal spritl., ord. amerik. Harz, engl. gebleichtes Harz, ord. und venet. Terpentin als Lsgg., bezw. Emulsionen, in 7%iger Boraxlsg., indem die festen Harze als feines Pulver mit der Boraxlsg. gekocht wurden. Dammar, fein gepulvert, wurde mit PAe. im Wasserbade gekocht. Ord. polnisches, feinstes amerik. und offic. Terpentinöl, dann Ölsäure wurden nur mit dem Reagens tüchtig durchgeschüttelt. Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Glycerin, Aldehyd und Aceton wurden nach Verd. mit gleichem Vol. W. und Abkühlen auf 15°, arabisches und Kirschgummi nach dem Quellenlassen mit k. W. ebenso behandelt. Benzoë wurde in entfärbter alkoh. Fuchsinlsg. und Lanolin in Glycerinemulsionen geprüft. — Glycerin und arabisches Gummi gaben keine Rk. Am stärksten und sofort reagierten Rubin-, Orange-, gebleichter Schellack, gelbes engl. Harz, Aldehyd und Ölsäure. Gerade die auf's einfachste aus den Rohprodd. gewonnenen und diesen daher näher stehenden Harze und Öle. So zeigt Körnerlack die trägste und geringste, Orange- und gebleichter Schellack die

gröfste Rk.-Fähigkeit; ebenso zeigt sich vom braunen zum gebleichten Harze, vom ord. braunen zum farblosen venet. Terpentin, vom ord. braunen zum wasserhellen offic. Terpentinöl eine Zunahme derselben. Die Ursache der Rk. bei dem Terpentinöl kann, wie Verss. ergaben, der in W. l. Körper von KOWALESKY nicht sein. Die durch die Harze und Öle erzeugte Farbrk. wird durch SO_2 nicht aufgehoben, durch Stehenlassen nicht schwächer, sondern intensiver, ebenso wie durch Wärme. Durch verd. Säuren wird aus der Lsg. der Harze in Boraxlsg. erst der Farbstoffharzlack abgeschieden, der sich in denselben Mitteln wie das Harz l. HCl wandelt das Violett der Rk. in Blau und Grün um und zerstört die Farbe endlich, welche mit NH_3 wieder in derselben Nuance erscheint; erst gröfserer Überschufs von HCl entfärbt abermals. — Von Aldehyd, Aceton und Alkoholen reagiert ersterer am intensivsten, Aceton schon weniger, und bei Alkoholen nimmt die Rk. mit der Gröfse des Mol. ab. SO_2 zerstört die Farbrk. bei diesen Körpern. Der gebildete Farbstoff ist ll. in W., Methyl-, Amylalkohol, Glycerin, Aldehyd, Aceton, Chlf. und Ölsäure, swl. in Ä., unl. in Terpentinöl und PAe. — Ähnlich wie Fuchsin wirken nur noch Methylviolett R. und B. Die vermehrte Anzahl der (CH_3)-Gruppen verschiebt den Ton kaum merkbar nach Blau hin. Äthylviolett reagiert weit schwächer. (ZAng. 1890. 634—36.)

HEFELMANN.

Ed. Ritsert, *Die Prüfung des Glycerins nach Pharm. Germ. III.* Vf. entgegnet JAFFÉ (Seite 963) auf dessen Ausstellungen, welche die Glycerinprüfung der Pharm. Germ. III. nach RITSERT betreffen. In der von JAFFÉ angezogenen Arbeit des Vfs. (**89**. I. 58.) hat letzterer die verschärfte Silberprobe für den As-Nachweis nicht angegeben. Der As-Nachweis soll nach der Pharm. Germ. III. in einer besonderen Probe geführt werden. Da JAFFÉ selbst zugiebt, dafs gewisse raffinierte, also nicht vollständig reine, Glycerine die RITSERT'sche Probe bestehen, so fordert Vf. von den reinen Glycerinen erst recht, dafs sie die Prüfung aushalten. Thatsächlich sind solche reine Glycerine bereits im Handel. JAFFÉ hat, wie Vf. bemerkt, die Silberprobe fehlerhaft ausgeführt, indem er zuerst Glycerin mit $AgNO_3$ bis zu beginnender Bräunung erhitzt, darauf einige Tropfen NH_3 zusetzt und dann weiter erhitzt. Die geringe Menge NH_3 verflüchtigt sich dabei; Silberoxyd scheidet sich, von NH_3 nicht in Lsg. gehalten, aus, oxydiert das Glycerin, und metallisches Ag fällt als Spiegel. Gerade um eine solche Ausscheidung zu umgehen, hat Vf. für den allgemeinen Gebrauch einen bedeutenden NH_3-Überschufs gewählt. Vf. beschreibt noch einmal seine 1888 angestellten grundlegenden Verss. für die verschärfte Silberprobe (**89**. I. 53) und weist schliefslich noch darauf hin, dafs die von ihm angegebene Probe nicht einmal die allerschärfte Art zum Nachweise der Zers.-Prodd. des Glycerins ist: denn durch Verminderung des NH_3-Überschusses — ohne jedoch den von JAFFÉ angegebenen Verhältnissen nahe zu kommen — wird dieselbe noch empfindlicher. Es schien dem Vf. jedoch nicht als zweckmäfsig, die empfindlichste Art der Ausführung für den allgemeinen Gebrauch vorzuschlagen. Vf. hält daran fest, dafs ein in der Wärme gegen Ag-Lsg. absolut indifferentes Glycerin kein durch die BETTENDORF'sche Probe nachweisbares As enthält, und betont in Übereinstimmung mit früher Gesagtem (**89**. I. 448), dafs die Silberprobe in ihrer schärfsten Form für den Nachweis der Zers.-Prodd. des Glycerins und des As recht gut zu benutzen ist, zumal die Pharm.-Kommission durch Ablehnung der GUTZEIT'schen u. der vom Vf. angegebenen verschärften GUTZEIT'schen Methode angedeutet hat, dafs betr. des As nicht die schärfsten Anforderungen gestellt werden sollen. (PZtg. **35**. 693—94). HEFELMANN.

Benno Jaffé, *Die Glycerinprüfung nach Pharm. Germ. ed. III.* Vf. macht RITSERT den Vorwurf, dafs derselbe in der Entgegnung (vorst. Ref.) auf die Einwände Vfs. sowohl seine eigenen früheren Arbeiten, wie auch die Behauptungen des Vfs. falsch zitiert habe, und hält seine Angriffe auf die RITSERT'sche Glycerinprobe in allen Stücken aufrecht. Vf. betont nochmals mit Nachdruck, dafs alle raffinierten Glycerine

die RITSERT'sche Probe bestehen u. mit dem Reagens nur eine pulverige Abscheidung liefern, während die destillierten Glycerine einen prachtvollen Silberspiegel geben. Der grundlegende Vers. RITSERT's: Erhitzen von 2 ccm nicht probehaltigen Glycerins mit stark ammoniak. Silberlsg. u. klares Abgießen der nicht filtrierbaren Fl., welche alsdann probehaltig sein soll, ist Vf. nicht geglückt. (PZtg. **35**. 708—9.) HEFELM.

Theodor Waage, *Zum Nachweise der Gerbstoffe in der Pflanze.* Vf. bespricht die Verwendbarkeit der zum Nachweise der Gerbstoffe in den Pflanzen vorgeschlagenen Reagenzien. Alle Eisensalze, Ferrichlorid, Ferriacetat, Ferriammoniumcitrat, Ferrosulfat, geben in wss. Lsg. nicht genügend unl. Ndd., u. ihre Wirkungssphäre ist nicht allein auf Gerbstoffe beschränkt. Am vorteilhaftesten dürfte nach dem Vf. absolut wasserfreies Ferrichlorid, in reinem Ä. gel., wirken. Chlorzinkjod, von SANIO vorgeschlagen, bleibt noch hinter den Eisensalzen zurück, reagiert auch mit Gallussäure. In Bezug auf Unlöslichkeit des Nds. entspricht allen Anforderungen das 2. SANIO'sche Reagens, $K_2Cr_2O_7$, zeigt aber nach NICKEL wie Ferrisalze überhaupt oxyaromatische Verbb. an. Kaliumferricyanid bietet keine Vorteile. Äußerst scharf ist die Rk. nach LÖW u. BOKORNY mit einer Silberlsg. folgender Zus. 1 ccm $AgNO_3$ (1 : 100) u. 1 ccm einer Lsg. von 13 ccm KOH-Lsg. (D. 1,33) u. 10 ccm NH_3 (D. 0,96) in 100 ccm W. sind zu einem Liter verd. Glykose u. andere Verbb. rufen die nämliche Reduktion hervor. GARDINER's Ammonmolybdatlsg. u. DARWIN's $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. sind in einzelnen Fällen vorteilhaft. MOLL hatte vorgeschlagen, die Gerbstoffe vor der Rk. mit Ferrisalzen durch Eintauchen in Cu-Acetatlsg. an der Stelle ihres Vorkommens zu fällen u. dann mit Ferriacetat nachzuweisen. KLERCKER wandte alkoh. Cu-Acetatlösung an. $K_2Cr_2O_7$ wurde durch CrO_3-Lsg. oder FLEMMING'sche Fl., Chromosmiumsäure, ersetzt. Schließlich zog man noch J u. nach LÖW u. BOKORNY Pd- u. Au-Lsgg. heran. Die einzige Methode, von der man bisher annahm, daß sie allein Gerbstoffe anzeige, war die Speicherung von Anilinfarbstoffen, zumal von Methylenblau; die Vermutung des Entdeckers dieser Rk., PFEFFER, daß auch andere Verbb., als Gerbstoffe, eine solche Speicherung bedingen, hat sich bestätigt; denn Phloroglucin giebt je nach dem Grade der Verd. sofort oder nach kurzer Zeit einen in W. fast unl., in A. ll., dunkelblauen Nd., der sich in alkoh. Lsg. wie die Verb. der Methylenblaubase mit Tannin verhält. — Ein spezifisches, allein Gerbstoffe fällendes Reagens ist somit noch nicht aufgefunden. Konventionell betrachtet man vielfach alles das in der Pflanze als Gerbstoff, was mit $K_2Cr_2O_7$ die bekannte gelb- bis rotbraune Fällung giebt. Phloroglucin wird durch $K_2Cr_2O_7$ nicht mitgefällt. Vf. glaubt, daß man, vom Phloroglucin ausgehend, der physiologischen Funktion der Trioxybenzole, sowie der Gerbstoffe näher kommen werde, was durch die Gerbstoffreagenzien bisher nicht gelungen ist. (ApZ. **5**. 685—86.) HEFELMANN.

G. Kottmayer, *Unterscheidung von Antifebrin, Exalgin, Methacetin u. Phenacetin.* Im Gegensatze zu RITSERT und WELLER fand Vf., daß alle vier Präparate die Carbylaminprobe geben, wenn man, statt nur mäßig zu erwärmen, die Proben unter gelindem Sd. in alkoh. KOH-Lsg. l. Nach dem Erkalten ist die Rk. am stärksten mit Antifebrin u. Exalgin, weniger stark mit Methacetin u. Phenacetin. LÜTTKE's Reagens, HCl u. $FeCl_3$, erzeugt mit Phenacetin und Methacetin eine blutrote, mit Antifebrin und Exalgin eine gelbliche Fl. Erwärmt man eine Probe mit etwa der 50 fachen Menge H_2SO_4 ½ Minute zum Sd., so bekommt man eine Fl., die nach früheren Verss. des Vfs. zum Nachweise des Acetyls dienen kann. Methacetin u. Phenacetin werden dadurch von Antifebrin u. Exalgin unterschieden, zugleich läßt es sich entscheiden, ob Exalgin oder Antifebrin. Die entsprechend verd. sauren Lsgg. der vier Verbb. hat Vf. der Einw. der aus der Tabelle ersichtlichen Reagenzien unterworfen:

	Reagens	Antifebrin	Exalgin	Methacetin	Phenacetin
1.	Karbolwasser u. überschüss. NaOH-Lsg.	Keine Farbenveränderung; Indophenolreaktion erst auf Zusatz von NaOCl.		Intensive Blaufärbung ohne Zusatz oxydierender Mittel.	
2 α.	Frisches Chlorwasser.	Sofort rotviolette Färbung geht in Blauviolette über, das sich schliefslich in ein schmutziges Gelbbraun verfärbt.	Etwas verzögerte, durch Schütteln beschleunigte Violettfärbung.	Träge eintretende Violettfärbung.	
2 β.	Nachher überschüssige NaOH-Lsg.		Fast sofort schmutzigbraun.	Tief dunkelbraune, klare Lösung.	
3.	NaOH in geringem Überschusse und NaOCl-Lsg.	Violett.	Verzögert eintretendes schmutziges Blaugrün.	Tief braun.	
4.	KNO_2 u. NaOH im Überschusse u. α-Naphtol.	Gelbroter Azofarbstoff.	Kein Azofarbstoff, aufser wenn zu lange u. stark mit H_2SO_4 gekocht wurde.	Azofarbstoff.	
5.	Kalium-Wismutjodid.	Kein Nd.	Kopioser, gelbroter Nd.	Kein Nd.	

Ein anderes Verfahren zur Trennung der vier Körper beruht auf dem Verhalten derselben in wss. Lsg. Man l. die Proben in wenig h. W., gieſst durch ein Baumwollbäuschchen, läſst etwas abkühlen und verwendet einen Teil der Lsg. (α) zu den Rkk., den Rest der Lsg. läſst man 1 Stunde unter mehrmaligem Schütteln stehen, bis nach völligem Erkalten alles überschüssige gel. auskrystallisiert ist; man filtriert wieder durch Baumwolle, u. verwendet auch diese Lsg. (β) zu Rkk. u. unters. die erhaltenen Ndd. u. Mikr.:

	Reagens	Antifebrin	Exalgin	Methacetin	Phenacetin
1.	Kalium-Wismutjodid, Ansäuern mit verd. H_2SO_4.	Lsg. β. Kein Nd., Bleibt klar.	Lsg. β. Mäfsiger, orangeroter Nd.	Lsg. β. Kein Nd.	Lsg. β. Kein Nd.
2.	Kalium-Quecksilberjodid u. Ansäuern.	Lsg. β. Kein Nd. Bleibt klar.	Starker Nd.	Lsg. β. Kein Nd.	Lsg. β. Kein Nd.
3.	Bromwasser.	Kryst.-flock. Nd., unl. in der 5—6fachen Menge W.	Nd. bei $1^1/_2$ bis $2^0/_0$igen Lsgg., ll. in W., verd. Lsgg. kein Nd.	Lsg. β. Kein Nd. Lsg. α (ziemlich h.) pulveriger Nd., der sich beim Schütteln zu Flocken ballt.	

	Reagens	Antifebrin	Exalgin	Methacetin	Phenacetin
4.	Phosphor-molybdäns. Na u. Ansäuern.	Kein Nd.	Stark. gelbl.-weifs; käsig ballender Nd.	Lsg. β. Kein Nd.	Lsg. β. Kein Nd.
5.	Jod-Jodkalium (normal) und Ansäuern.	Brauner Nd., Tröpfchen.	Brauner Nd., Krystalle.	Kaum Trübung durch Tröpfchen.	Nach einiger Zeit kryst. gelbbraun. Nd.
				Lsg. α (ziemlich h.)	
				Nach dem Abkühlen geringer Nd., braune Tröpfch.	Nach dem Abkühlen reichlicher kryst. Nd.

(PP. **23**. 577; RPha. **1**. 234—35.) HEFELMANN.

F. Förster, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Campher.* Das Celluloid besteht aus einer Vereinigung von Nitrocellulose u. Campher; um in ihm u. in ähnlichen Substanzen den Campher zu bestimmen, verseift man mit Natronlauge auf dem Wasserbade u. destilliert die auf 200—250 ccm verd. Fl. auf dem Drahtnetze. Der Campher geht mit den Wasserdämpfen über u. wird in der Vorlage, Fig. 55, aufgefangen, in der rechts der Kühler mündet, während das auf der linken Seite angebrachte U-Röhrchen mit Bzl. beschickt ist, so dafs kein Campher entweichen kann, sondern im Bzl. festgehalten wird. Man destilliert, bis 120—150 ccm W. übergegangen sind, füllt den Kolben, der etwa 150 ccm bis zur unteren Marke faist, bis dahin mit W. auf u. giebt dann das Bzl. aus dem U-Röhrchen hinzu, u. solches, mit dem man dieses u. das Kühlrohr ausgewaschen hat, bis das Volum desselben, welches an der Kalibrierung in der 1 cm weiten, gegen 30 ccm fassenden Spindel bei 20° abgelesen wird, 25 bis 30 ccm beträgt. Man schüttelt um, pipettiert einen Teil der Lsg. des Camphers in Bzl. ab u. mifst deren Drehungsvermögen. Der Vf. hat eigene Verss. über das Drehvermögen der Lsgg. von Campher in Bzl. angestellt, weil die von LANDOLT angegebenen Zahlen nicht an ganz reiner Substanz gewonnen sein können. Der Vf. reinigte den Campher durch mehrfaches Umkrystallisieren aus 50%igem A. u. erhielt ein Präparat vom F. 176,3—176,5° u. K_{15}. 209,1° (korr.). Die spez. Drehung des Camphers in seinen Lsgg. in Bzl. läfst sich als eine geradlinige Funktion der Konz. durch die Gleichung $[\alpha]_D = (39{,}755 + 0{,}17254\,c)°$ ausdrücken, u. für die Berechnung der Konz. aus der bei 20° gefundenen Drehung α empfiehlt sich die Gleichung:

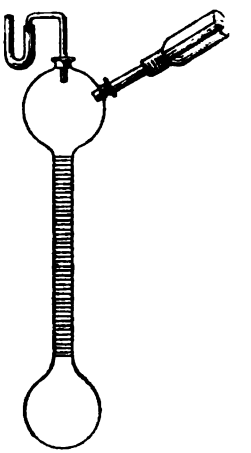


Fig. 56.

$$c = 115{,}2052\ \left(-1 + \sqrt{1 + 0{,}043\,6683\,\frac{\alpha}{l}}\right).$$

Mit steigender Temperatur wächst das Drehungsvermögen des Camphers, aber das Wachstum steht weder zur Temperatur, noch zur Konzentration in einfacher Beziehung.

Kontrollversa. mit bekannten Mengen von Campher ergaben, daſs weder die bei der Verseifung auftretenden Prodd., wie Natronlauge oder Natriumnitrit, noch die Destillation mit Wasserdampf Verluste herbeiführen, die zusammen 2% des angewandten Camphers übersteigen. Auch zur annäherungsweisen Bestimmung des Camphers in manchen pharmazeutischen Präparaten, in denen derselbe mit fetten Ölen oder Fetten gemischt ist, empfiehlt sich die Destillation mit Wasserdampf u. Bestimmung aus dem Drehungsvermögen der Lsg. in Bzl. (B. **23**. 2981—89. Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) BODLÄNDER.

G. Kunt Husberg, *Vorrichtung zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* Dieselbe besteht in einem einer Handspritze ähnlichen Glasgefäſse, in welches die Milch zugleich mit den Chemikalien in bestimmten Raumteilen eingesaugt wird, worauf behufs Abscheidung des Fett- oder Buttergehaltes der Milch die Fll. durch Schütteln gemischt werden. Nachdem die Butter sich auf der Oberfläche der Fl. gesammelt hat, befördert man erstere durch Einschieben des Kolbens in die als Meſsröhre ausgezogene Spitze und bestimmt in letzterer die Höhe der Fettsäule mittels einer Skala. (DRP. 50 988. 31/3. 89; VNa. **5**. 147.) PROSKAUER.

Ivar Lindström, *Eine neue Vorrichtung zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* Die zu prüfende Milch wird in einer cylindrischen Glasröhre von bestimmter Länge nach Auflösung des Käsestoffes (womit, ist nicht angegeben. D. Ref.) bei einer mit 60° C. beginnenden und mit 10° C. aufhörenden Temperatur derart geschleudert, daſs das Butterfett abgeschieden und in festem Zustande gemessen werden kann. Man soll innerhalb 2 Stdn. 80—400 Fettbestimmungen ausführen können, die nach Kontrollierung mit dem SOXHLET'schen Verfahren Differenzen von noch nicht 0,1% aufwiesen. (Molkerei-Ausstell. Gotenburg; Molk.-Ztg. 1890. 15; VNa. **5**. 147—48.) PROSKAUER.

Zur Milchprüfungsfrage. Die Thatsache, daſs der Thurgauische Milchinteressentenverein in seinem neuen Milchregulativ das Butyrometer ganz auſser Acht läſst, hat einzelne Kundgebungen veranlaſst. A. SCHMID (Thurgauer Lebensmittel-Kontrollstation) bemerkt hierzu, daſs er sich schon früher gegen Aufnahme der butyrometrischen Fettbestimmungsmethode ausgesprochen habe, da dieselbe nur bei normaler Milch gute Resultate liefere. Auch in der übrigen Litteratur finden sich dementsprechende Angaben. FLEISCHMANN führt z. B. aus, daſs, obwohl er das butyrometrische Verfahren als das einfachste betrachte, man nicht sicher sei, mittels desselben ganz richtige Resultate zu erhalten. Derselbe machte besonders darauf aufmerksam, daſs man bei Milch mit über 3,5% Fett Fehler bis 1% begehen kann. Nach den Beschlüssen der Schweizerischen Chemiker betreffend die Unters. der Milch ist das Laktobutyrometer nur als „Vorprüfungsinstrument" im Laboratorium zulässig. Die Schweizer Chemiker erlauben sich daher nicht, auf Grund butyrometrischer Fettbestimm. hin eine Milch als verfälscht zu erklären, und was diese sich nicht erlauben, sollten die Käser bei ihrer Milchprüfung auch unterlassen. (Schweiz. Milchztg. 1890. 52; VNa. **5**. 148.) PROSKAUER.

Boyer, *Zur Zuckerbestimmung.* Beim Entfärben von Zuckerlsgg. mit 5% Knochenkohle beobachtete Vf. nicht unerhebliche Erhöhungen der Polarisation; dieselben betrugen 0,65—0,70, resp. 0,45—0,50, je nachdem gewöhnliche alk., neutrale oder mit Säuren ausgewaschene Knochenkohle angewandt wurde. Wendet man von der letzteren Knochenkohle statt 5 nur 2% an, so wird der Fehler unmerklich. (Bull. assoc. Chim. **7**. 358; VNa. **5**. 178—79.) PROSKAUER.

Jaroslaw Formanek, *Anwendung der Elektrolyse bei der Invertzuckerbestimmung.* Da manche Asbestsorten beim Filtrieren von stark alk. Fll. angegriffen werden, verfährt man so, daſs das auf Filtrierpapier gesammelte und ausgewaschene

Kupferoxydul mittels 20%iger Salpetersäure, D. 1,2, gel., die Lsg. in einer Platinschale gesammelt, auf 150—180 ccm verd. und durch einen Strom, der im Voltameter 3—4 ccm Knallgas in der Minute liefert, zerlegt wird. In einer Stunde lassen sich 100 mg Cu abscheiden. (Böhm. Z. f. Zuckerind. **14**. 178; VNa. **5**. 180.)

PROSKAUER.

G. Looff, *Über Morphinbestimmung.* Vf. entgegnet E. DIETERICH (**90**. II. 857), auf dessen Kritik der Morphinbestimmungsmethode Vfs. An der Hand einer grofsen Zahl von vergleichenden Bestimmungen nach DIETERICH's und des Vfs. Verfahren weist derselbe nach, dafs die Differenzen der letzteren von ersterer Methode —1,2% nicht überschreiten, meist noch geringer sind. Bezüglich der Anwendung von K_2CO_3 statt NH_3 bemerkt Vf., dafs ein Überschufs an letzterem, den DIETERICH übrigens vermieden hat, lösend auf Morphin wirkt. Zusatz von Oxalsäure ist nicht überflüssig, weil Vf. im Narkotinniederschlag und im Morphin öfter CaO, wohl von $CaSO_4$ stammend, gefunden hat. $CaSO_4$ wird durch K_2CO_3, nicht durch NH_3, zers. Das Opiumextrakt ist, wenn konz., nach dem Vf. mit mehr Farbstoff beladen, deshalb wählte Vf. dünnere Auszüge. Bei gutem Filtrierpapier dauert die Filtration nach dem K_2CO_3-Zusatz selten $^1/_2$ Minute, Morphinausscheidungen finden demach vorzeitig nicht statt. Vf. verdunstet ferner die Ätherschicht, weil er gefunden hat, dafs Ä. nach 10 Minuten langem Schütteln noch Morphin gel. enthält; durch vorheriges Abheben des Ä. verliert man $^1/_4$—$^1/_2$% Morphin. Den Rückstand der Verdunstung des Ä., den DIETERICH für Narkotin hält, möchte Vf. für Codeïn und Papaverin halten, die aus alk. Fl. in Ä. gehen. — Mit dem verbesserten, abgekürzten HELFENBERGER Verfahren erhielt Vf. gleichmäfsige Resultate, extrahierte das Opium, aber nach dem alten Verfahren unter häufigem Umschütteln 1 Stde. Essigäther entzieht, wie Vf. wahrnahm, dem Opium Farbstoff, bildet eine gelbliche Fl., u. nach dem wiederholten Abgiefsen desselben bleibt ein kleiner Rest auf der Fl. stehen, der die Filtration verlangsamt, teilweise verdunstet und das Abnehmen des Morphins erschwert. (PCH. **31**. 688—89.)

HEFELMANN.

M. Vizern, *Notiz über die Bestimmung des Fettes in der Milch.* Wenn man sauer gewordene Milch mit Sand, Gips oder ähnlichem zur Trockene eindampft und dann mit Ä. extrahiert, erhält man oft zu hohe Zahlen für das Fett, weil die Milchsäure in der Wasserbadtemperatur sich nicht verflüchtigt und durch den Ä. gelöst wird. Um diesen Fehler zu vermeiden, erwärmt man die sauer gewordene Milch auf 40°, schüttelt und erhält dann eine homogene Fl., von der man 30 g abwägt, auf ein Filter bringt, mit W. auswäscht, bis dasselbe nicht mehr sauer abfliefst, u. Filter samt Inhalt mit Sand vermischt, zur Trockene bringt und extrahiert. (JPCh. [3.] **22**. 459—61.)

BODLÄNDER.

C. J. H. Warden, *Eine Methode zur raschen Bestimmung des Harnstoffes im Harn.* Die Bestimmung beruht auf der Zersetzung des Harnstoffs mit Natriumhypobromit und die Zers. wird direkt im Mefsgefäfs für den Stickstoff, einem wenig modifizierten Nitrometer von CRUM, vorgenommen. Der Apparat wird mit Salzlsg. und der Hypobromitlsg. beschickt; über dem Hahn befindet sich ein kalibriertes Trichterohr in welchem 2,5 cm Urin abgemessen werden. Dann wird der Urin mit Kochsalz gesättigt, und dadurch wird bewirkt, dafs er beim Einfliefsenlassen in das Nitrometer nicht auf der Hypobromitlsg. schwimmt, sondern sich schnell mit derselben mischt. Der Apparat ist so kalibriert, dafs man nach erfolgter Wasserkühlung des Gases direkt die Prozente Harnstoff im Urin ablesen kann. (Anl. **16**. 201—3; Calcutta.)

BODLÄNDER.

H. Ost, *Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung* II. (I. vgl. **90**. I. 46). Vf. berichtet vorläufig über die Bestimm. einzelner Zuckerarten mit der Kupferkaliumcarbonatlösung, es wird nach der demnächst erscheinenden ausführ-

lichen Abhandlung referiert werden. (B. **23**. 3003—11. 27/11. [1/10.] Hannover. Technisch-chemisches Laboratorium der tech. Hochsch.) WAGNER.

A. Ruffin und **El. Segaud**, *Über die Bestimmung des Fettes in der Milch.* In eine Pt- oder Ni-Schale mit plattem Boden von 20 mm Höhe u. 70 mm Durchmesser bringen die Vff. eine 15 mm dicke Lage von hydrophiler, getrockneter Watte und lassen 10 ccm der gut durchgeschüttelten Milch tropfenweise auf die Watte fliefsen, so dafs kein Tropfen auf den Boden der Schale kommt, trocknen die Milch auf dem Wasserbade ein und extrahieren die mit der Trockensubstanz beladene Watte mit Ä. in einer 12—15 mm lichtweiten, 25 cm langen, unten tubulierten Röhre bis zur völligen Erschöpfung bei 65°. Der Rückstand der Ä.-Extraktion wird bei 100° getrocknet und gewogen. — Den Vff. scheint das von TH. DIETRICH angegebene Verf. (**89**. II. 517), das mit dem beschriebenen identisch ist, unbekannt geblieben zu sein. DIETRICH entfettet übrigens die „entfettete", jedoch niemals fettfreie Watte vorher. Der Ref. (RFa. **4**. 64—65.) HEFELMANN.

H. Eckenroth, *Die quantitative Bestimmung des Theobromins im Natr. Theobromin.-Natr. salicyl. (Diuretin.)* Vf. bespricht zunächst das Verf. von VULPIUS (**90**. II. 27), bei welchem Theobromin durch HCl ausgefällt wird. Das Theobromin fällt jedoch hierbei nicht quantitativ aus, da dasselbe in W. nicht ganz unl. und in Natriumsalicylatlsg. etwas löslicher ist als in W. Diesen Fehler korrigiert VULPIUS für 2 g durch Hinzufügen von 0,130 g zum gefundenen Theobromin-Gew. Aus 2 g erhält VULPIUS 0,825 g Theobromin, entspr. 41,25%, das gel., 0,130 g, entspricht 6,75%. Da die Theorie 49,72% Theobromin verlangt, so findet man nach VULPIUS unkorr. 8,46% zu wenig. Überdies ergaben sich bei den Verss. Vfs., entgegen der VULPIUS'schen Vorschrift statt mit 2,0 g mit 0,5 u. 1,0 g angestellt, wenig übereinstimmende Resultate. Auf die Eigenschaft der CO_2, Theobromin aus dessen Salzen auszufällen, auf Natriumsalicylat dagegen gar nicht einzuwirken, gründete Vf. ein neues Verf. Durch 3—4 stündiges Einleiten von CO_2 auf die Lsg. von 0,3—0,4 g Theobromin in 25 ccm W. und einigen Tropfen NaOH-Lsg wird Theobromin als ein sich gut absetzender, leicht abzufiltrierender Nd. gefällt. Differenzen —6,47 bis —8,41%. $NaHCO_3$ l. demnach Theobromin. Dieselben Differenzen ergaben sich bei der Analyse von Diuretin. Das CO_2-, wie das VULPIUS'sche Verf. liefern demnach unbefriedigende Resultate. — Vf. will auf die geringe Löslichkeit des Theobromins in Ä. (1 : 17 000) ein neues Verfahren gründen. (PZtg. **35**. 707—8. Ludwigshafen a/Rh.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

H. Seger, *Über kupferrote und geflammte Glasuren für Porzellan.* LAUTH und DUTAILLY hatten voriges Jahr (Monit. de la céram. **19**. 237; Th. **13**. No. 50) ein Verf. beschrieben, mittels zur Porzellanglasur zugesetzten CuO die als chinesisches Rot oder Ochsenblut bezeichnete Glasur herzustellen. Dieselben benutzten eine dem chinesischen Porzellan ähnliche M., pâte nouvelle de Sèvres, die leichter sich verdichtet und schm. als die europäischen Porzellane, und bei 1300° garbrennt. Die rote Farbe der Glasur entsteht nach LAUTH und DUTAILLY durch heftige Reduktion des CuO bei Ggw. von SnO_2 zu Cu, das sich langsam in der Glasur l. und ihr bei langsamem Abkühlen eine Cu-rote Färbung erteilt, während bei schneller Abkühlung eine farblose, beim allmählichen Erhitzen mit roter Farbe anlaufende Schicht entsteht. Die besten Glasuren sollen folgende Mischungen sein: 1. 40 Tle. Pegmatit, 40 Tle. Sand, 18 Tle. Kreide, 12 Tle. calc. Borax, 6 Tle. CuO, 6 Tle. SnO_2. 2. 40 Tle. Pegmatit, 44 Tle. Sand, 12 Tle. Kreide, 24,5 Tle. Soda, 6 Tle. CuO, 3 Tle. SnO_2. Vf. nimmt an, dafs Soda und Borax vorher zu einer Fritte zusammengeschmolzen werden. Vf. hat schon vor LAUTH und DUTAILLY derartig glasierte Porzellankörper in grofsem

Maßstabe fabrikatorisch dargest. und 300—400 Glasuren verschiedener Zus. unters. Vf. beweist, daß die rote Färbung keineswegs durch eine Ausscheidung von metallischem Cu und die rote Färbung lediglich durch kräftige, reduzierende Wirkung der Flamme hervorgebracht wird. Es ist vielmehr eine abwechselnd reduzierende und oxydierende Flamme nötig, und die Schwierigkeit der Fabrikation liegt wesentlich in der richtigen Flammenbeschaffenheit. Der Vorgang ist in kürze folgender: Die oxydierenden Mittel der Cu-freien Glasur verwandeln das in der Cu-haltigen Glasur eingeschlossene schwarzfärbende metallische Cu in Cu_2O-Silikat, und dieses erteilt dem Glase die rote Färbung:

$$2Cu + Fe_2O_3 = Cu_2O + 2FeO;$$ oxydierendes Mittel: Fe_2O_3
$$2Cu + SnO_2 = Cu_2O + SnO;$$ „ „ : SnO_2
$$2Cu + SO_3 = Cu_2O + SO_2;$$ „ „ : Gips.

Die letzte Zers. geht unter lebhafter SO_2-Entw. vor sich. Die stärkste reduzierende Wirkung bringt stets schwärzliche Farbe, Cu-Ausscheidung, hervor, darauf folgende Oxydation zunächst Rotfärbung durch Cu_2O-Silikat, weitere Oxydation Grünfärbung durch CuO-Silikat. Reduziert man mit Leuchtgas, statt mit H oder CO, so scheidet sich C ab, umlagert die Glasurteilchen und verhindert dadurch ein Zusammenfließen. Erhitzt man die M. nun an der Luft, so brennt der C heraus, Cu wird zu Cu_2O oxydiert, und man erhält stets rote, geflossene M. — Für die Darst. der Glasuren im Versuchsofen sind dieselben Grundsätze zu befolgen: Erhitzen mit stark reduzierender Flamme bis zur Silberschmelzhütte, dann bis zum Schlusse der Glasurschicht abwechselnd mit stark reduzierender (fünf Minuten) und oxydierender Flamme (zwei Minuten) und Garbrennen nach dem Schließen der Glasur mit oxydierender Flamme. Die Flamme muß, wie schon Lauth und Dutailly bemerken, stark rußend sein. Im großen Ofen setzt man etwas SnO_2 oder Fe_2O_3 zur Glasur, um vom O der Luft nicht allein abhängig zu sein, da diese Oxyde, anfangs auch zu Oxydul reduziert, schnell wieder in Oxyde zurückverwandelt werden und dann oxydierend auf Cu wirken; am besten schm. man 2% SnO_2 mit CuO in die Fritte, die Steingutglasur, ein. Vf. wendet nur 0,5—1% CuO an und erzielte damit das reinste Rot; Lauth u. Dutailly nahmen, wie erwähnt, weit mehr davon. Fritte wird 12—50% von der fertigen Glasur, je nach dem Feuer, angewendet; als Porzellanglasur diente ein ungefrittetes Gemenge von 83,55 Tln. Feldspat, 35,00 Tln. Marmor, 25,90 Tln. Zettlitzer Kaolin und 54 Tln. Quarzsand. Nachdem die Geschirre mit einer Glasurschicht versehen und so eingesetzt sind, daß der Rauch freien Zutritt hat, unterhält man möglichst oxydierendes Feuer bis zur dunklen Rotglut, erzeugt dann möglichst viel Rauch, bis die Glasur zusammenfrittet. Dann erhält man auf je $^1/_4$ Stunde ein bis zwei Minuten wieder oxydierendes Feuer, bewahrt aber stark reduzierende Ofenatmosphäre, bis die Glasur völlig dicht und etwas glänzend ist. Darauf brennt man bis zum Schlusse mit oxydierender oder reduzierender Ofenatmosphäre weiter. Holzfeuerung ist die geeignetste Feuerung, schon wegen gleichmäßiger, dauernder, intensiver Rauchentw. (Th. **14**. 671—72; 687—88.) Hefelmann.

O. Hinsberg, *Einige Beobachtungen über Selen.* Da SeO_2 mit aromatischen o-Diaminen wie die o-Diketone unter Austritt von 2 Mol. H_2O reagiert:

$$C_6H_4N_2H_4 + SeO_2 = C_6H_4N_2Se + 2H_2O$$
$$C_6H_4N_2H_4 + C_2R_2O_2 = C_6H_4N_2C_2R_2 + 2H_2O$$

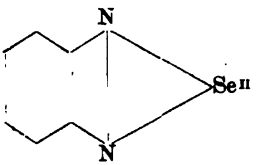
u. die Piaselenole den Chinoxalinen sehr ähnlich sind, so ließ Vf. SeO_2 auf andere organ. Verbb. einwirken, um festzustellen, ob SeO_2 auch sonst ein ketonähnliches Verhalten zeige. Die Verss. mit Phenylhydrazin, $HONH_2$, HCN, $C_6H_5NH_2$ und Harnstoff ergaben, daß sich SeO_2 durchaus wie ein leicht reduzierbares Säureanhydrid verhält; eine Beziehung zu den organ. Ketonen oder o-Diketonen konnte nirgends entdeckt werden. Beiläufig erwähnt Vf., daß sich SeO_2 in gewöhnlichem Eis-

essig unter Wasserentziehung löst, in Acetanhydrid bei 180—200° unter Reduktion zu Se; die Lsg. in absol. A. hinterläßt beim Verdunsten Krystalle: $SeO_2 + C_2H_6O$, welche vermutlich äthylselenige Säure, $SeO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$, repräsentieren. Phenylhydrazin u. Hydroxylamin reduzieren stets SeO_2, wasserfreie HCN bildet bei Ggw. von Acetanhydrid beim Erwärmen im geschlossenen Rohre feine Nadeln der Zus. $H_2Se_2(CN)_2O$, wahrscheinlich unreines $Se(CN)_2$, das SCHNEIDER aus Se_2Br_2 u. AgCN erhielt:

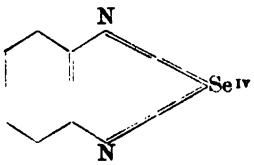
$$2SeO_2 + 8HCN = Se(CN)_2 + 4H_2O + 3(CN)_2, \quad \text{oder:}$$
$$H_2Se_2(CN)_2O + 3H_2O + 3(CN)_2.$$

Anilin u. SeO_2 verbindet sich zu selenigsaurem Anilin, $C_6H_5.NH_2.H_2SeO_3$, Nadeln, F. 95°. Harnstoff reagiert nicht mit SeO_2, Phenylmerkaptan dagegen wahrscheinlich unter Bildung von $Se(SC_6H_5)_2$, gelbliche Krystalle; unrein. Aus der Eigenschaft der SeO_2, einerseits mit o-Diaminen sehr beständige Verbb., Piaselenole, zu bilden, andererseits bei Ggw. von W. Salze zu bilden oder reduziert zu werden, folgert Vf., daſs die Stabilität des Piaselenolringes nicht durch die Affinität des Se zu direkt mit ihm verbundenen N-Atomen veranlaſst wird, sondern daſs gerade die tertiäre Natur des Se-N-C-Ringes ihn so beständig macht, d. h. daſs die Art der gegenseitigen Bindungen der Valenzen, welche beim Übergange des sekundären Ringes in den tertiären Ring frei werden, eine besondere Stabilität des Systemes veranlassen. Da das Selen in den Formeln I u. II nur an N gebunden ist u. die Verbb. von Se u. N

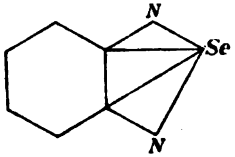
I



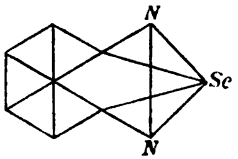
II



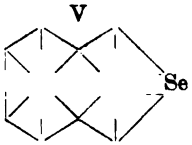
III



IV



V



sehr unbeständig sind, so lehnt Vf. beide Anschauungsweisen ab u. nimmt Formel III als Ausdruck der Konstitution des Se-N-C-Ringes an. Vf. vermutet, daſs, wie im Selenolringe, auch in allen anderen tertiären Ringen innere Bindungen vorhanden sind. Die Formel des Piaselenols würde dann der WILLGERODT-LAUBENHEIMER'schen Naphtalinformel analog zu schreiben sein (IV). Die BAMBERGER'sche Anschauung über die Verschmelzung zweier Ringsysteme, wie beim Übergange des Phenylendiamins in Piaselenol, auf Grund deren die vier im Inneren des Ringes befindlichen Valenzen nicht aktiv, sondern potentiell sind (V), hält Vf. für unzureichend, da Se wieder nur an 2 Atome N gebunden sein u. sich sehr leicht von diesen abspalten lassen müſste. Den Piazothiolen spricht Vf. ebenfalls die Struktur III zu. Andere vierwertige Elemente, als Se u. S, treten mit o-Diaminen nicht in ringförmige Bindung. Gemäſs der Anschauung v. BAYER's (B. **18**. 2279) nimmt Verf. an, daſs das Se-Atom deshalb so leicht in den C-N-Ring eintritt, weil seine vier in Bindung tretenden Affinitäten nahezu gleich gerichtet sind mit den vier C-Valenzen der Gruppe $\equiv CH—CH\equiv$, daſs also die Tendenz zur Ringbildung durch die Richtung der Affinitätsaxen des Se-Atomes bedingt wird. — Vf. will die Einw. von Oxyden u.

Chloriden der Metalloide auf o-Diamine weiterhin studieren. (A. **260**. 40—52. 3/10 [Juli.] Freiburg i/B. Labor. v. BAUMANN.) HEFELMANN.

J. Berger, *Die Fabrikation der Reisstärke.* (Schluſs v. **90**. II. 930.) B. *Das Einweichen, Einquellen oder Einmaischen des Reises.* Gärungsverfahren sind unzureichend u. in der Praxis nicht eingeführt. Man benutzt heute ein modifiziertes ORLANDO-JONES'sches Verfahren mit NaOH-Lsg. SO_2 kann NaOH-Lsg. nicht ersetzen, ist aber zum Bleichen sehr zu empfehlen. NaOH soll den Reis in erster Linie durch Lsg. eines groſsen Teiles der Proteïne, die mit den Stärkekörnchen überall innig verwachsen sind, erweichen, in zweiter Linie wirkt sie als Trennungsmittel des Klebers, der gel. wird von der Stärke. Man wählt NaOH-Lsg. von 0,5—1° Bé. entsprechend 0,3—0,5% NaOH, u. erweicht in der Regel in Behältern aus Holz oder Cementmauerwerk von 4—5 cbm, die einen Siebboden enthalten, über welchem noch ca. 70 cm hoher freier Raum bleibt. Der Reis wird trocken 40 cm hoch aufgeschüttet; nach der Quellung ist die Schicht 60 cm hoch. Man läſst jetzt den Reis 18 Stdn. quellen u. rührt viermal um, zieht die Lauge dann ab, füllt frische Lauge auf und läſst damit 12 Stdn. oder länger stehen u. zieht wieder ab. Die abgezogene Lauge setzt noch Reisteilchen ab, von denen man abzieht u. in der geklärten Lauge den gelösten Kleber mit Säure ausfällt. Dieses rohe Verfahren, das einer kontinuierlichen Auslaugung mit NaOH-Lsg. Platz machen sollte, erweicht nur den Reis, läſst noch 5—6% Proteïn im Reis zurück, ist der Grund schädlicher Gärungen, macht das Zentrifugieren der Stärke beschwerlich u. gestattet der CO_2 der Luft ungehinderten Zutritt, wodurch Na_2CO_3 gebildet wird, das die Lsg. des Proteïns hemmt. Vf. fordert kontinuierliche Auslaugung durch NaOH-Lsg. nach dem Prinzip der Gegenströmung, ähnlich der Diffusion der Rohzuckerfabriken, u. Anwendung geschlossener Gefäſse, wie STOLTENHOFF angiebt (DRP. 46 618). Die Quellzeit würde abgekürzt, an Lauge gespart u. Gärung vermieden werden. Bei Anwendung von Kühlung würde 1½° Bé. starke Quelllauge bessere Aufschlieſsung bewirken; zum Herstellen der Lauge ist Kondensations- oder erweichtes natürliches W. zu verwenden. Auf 1000 kg Reis werden jetzt ca. 2 cbm NaOH-Lsg., etwa 1—1¼% NaOH vom Gewichte des Reises verwendet.

C. *Das Mahlen.* Aus den Quellgefäſsen wird der weiche Reis direkt auf Mühlen, Mahlgänge von Steinen von 1200—1400 mm Durchmesser u. 300—400 mm Dicke gebracht. Die Tourenzahl beträgt 120—140. Meist wird in zwei nebeneinander, aber verschieden hoch angeordneten Mahlgängen doppelt gemahlen. Die zugesetzte Lauge enthält im Liter 3—5 g NaOH, auf 100 kg Reis ca. 200 l. Das abfieſsende Mahlgut enthält 20—28% feste Stoffe. Durch Pumpen hebt man das Mahlgut in hoch gelegene Bassins, von wo es den Sieben, resp. den Zentrifugen zuläuft.

D. *Die verschiedenen Arten der Trennung von Kleber und Stärke und Darstellung der reinen Stärke.* Zur Vornahme der Trennung des Klebers, der Cellulose u. der mechanisch beigemengten Unreinheiten des fertigen Mahlgutes benutzt man Siebe, Zentrifugen, Absetzbassins u. Filterpressen. Die Siebe, horizontale Schüttelsiebe oder liegende rotierende Cylinder, beide aus Drahtgewebe oder Seidengaze, dienen zur Trennung der groben u. feinen Teile, die Zentrifugen, von 800—900 mm Durchmesser u. 340—400 mm Höhe, trennen die feinen Proteïnteile u. die durch NaOH angegriffene, spezifisch leicht gewordene Stärke von der Primastärke; die Absetzbassins wirken ähnlich wie die Zentrifugen u. gestatten, den in der Fl. suspendierten Kleber abzuziehen; die Filterpressen trennen die feste Stärke von der Fl. u. arbeiten schneller als Absetzbassins u. billiger als Zentrifugen. Das Mahlgut passiert zweckmäſsig einmal die Cylindersiebe, zweimal die Zentrifugen u. einmal die Filterpressen oder Absetzbassins. Ausbeute 85—90% von der im Reis enthaltenen Stärke.

E. *Das Formen der Stärke.* Die reine Stärke wird in feste Formen gebracht.

um dann getrocknet zu werden. Die Stärke wird mit W. oder NaOH-Lsg. von 0,1 bis 0,3° Bé. aufgerührt, in Filterapparate gebracht u. vom überschüssigen W. befreit. Vf. empfiehlt besonders die Druckfilterapparate, bei denen an Raum u. Zeit gespart wird u. Stücke mit scharfen Kanten erzielt werden.

F. *Das Vortrocknen und Schaben der Stärke.* In Vortrockenkammern wird die aus den Formapparaten kommende Stärke bis auf 25—28% W. getrocknet bei 50 bis 60°; die sich bildende, 10 mm dicke gelbliche Kruste wird abgeschabt u. betrigt 22—30%. Als Bleichmittel für die gelbe Kruste, die Schabestärke, möchte Vf. SO_2 vorschlagen.

G. *Das Trocknen auf Strahlen und Luftstärke.* Beim vollständigen Trocknen gröfserer Stärkestücke bilden sich Sprünge, wodurch das ganze Stück in Stengel, Strahlen, zerfällt, deren Längsrichtung radial zum Mittelpunkte liegt. Zur Erzielung eines reinen Weifs bläut man mit Ultramarin, seltener mit Smalte oder alkalibeständigen Anilinfarbstoffen. Letztere schlagen leicht um u. ziehen sich beim Trocknen nach aufsen hin. Rauhwerden der Strahlen wird hervorgerufen durch zu geringe Dichte der Stärke, durch zu hohen NaOH-Gehalt u. namentlich durch Gärung; dasselbe mufs schon vor dem Trocknen verhütet werden. In den Trockenkammern verbleiben die Stücke 14—21 Tage bei 30—50°. Die Strahlenbildung der Stärke ist dann vollendet, u. letztere hat 12% W. Darauf läfst man die Stärke einige Zeit im Keller stehen, wo sie noch 3% W. anzieht. — Die Luft- oder Stückenstärke stellt man dar, indem man die vorgetrockneten, geschabten Blöcke in kleinere Stücke, Schäfchen, zerbricht u. an der Luft langsam fertig trocknet. Bei Darst. gröfserer Stücke setzt man der Stärke vor dem Aufrühren ½ % Stärkegummi zu u. taucht vor allem die Stärke in den Formkästen stark, damit möglichst dichte Stücke erhalten werden. Stengelstärke kommt nicht mehr in den Handel. Reispuder ist die feinst gemahlene u. gebeutelte Luft- oder Strahlenstärke.

H. *Abfälle.* Werden bis jetzt nur zu Dünge- u. Futterzwecken benutzt. Mischt man sämtliche Abfälle, so sind sie nur für letztere Zwecke zu verwenden. Der Kleber kann aus der alk. Lsg. fast rein, mit 15—16% N in der Trockensubstanz abgeschieden werden; die Abfälle aus den Zentrifugen enthalten 6—7% N, diejenigen aus den Sieben nur 3—4% N. Vf. hofft, dafs das aus Reis leicht darst. rein weifse Proteïn zur Bereitung von Kraftmehl für menschlichen Genufs noch verwertet u. der Kleber, ähnlich wie der Weizenkleber, Verwendung finden werde. (ChZ. **14**. 1557—58. 1571 bis 1574.) HEFELMANN.

Perret, *Kupfersaccharat.* Dasselbe wird jetzt in Frankreich im grofsen dargestellt, um den Mehltau der Weinstöcke zu bekämpfen. Man l. 2 g $CuSO_4$ in 15 l W., versetzt mit 3 kg krystallisierter Soda, fügt ½ kg Melasse hinzu u. verd. nach 12 Stdn. mit 100 l W. (J. fabric. sucrer. **31**. 9; VNa. **5**. 178.) PROSKAUER.

Otto N. Witt, *Zur Theorie des Färbeprozesses.* Bisher erklärte man im wesentlichen die Natur des Färbeprozesses auf zweierlei Art. Nach der einen Erklärung sollte derselbe auf rein mechanischem Wege erfolgen, nach der anderen sind allein chemische Vorgänge im Spiele. Die Vertreter der ersteren Ansicht nehmen an, dafs die Moleküle des Farbstoffes das Färbebad, in welches die Faserstoffe eingebracht werden, allmählich verlassen u. sich zwischen die Molekülen der Faser einlagern, ohne dafs eine chemische Verb. zwischen beiden einträte. Nach dieser Theorie müfsten alle Farbstoffe fähig sein, alle Faserstoffe im ungebeizten Zustande direkt anzufärben, d. h. ausnahmslos substantive Färbungen zu erzeugen. Die Erfahrung widerlegt bekanntlich diese mechanische Theorie des Färbens in schlagendster Weise. Aber auch die chemische Theorie, welcher die Mehrzahl der Forscher zuneigen, giebt in der Mehrzahl der Fälle keine befriedigende Erklärung, wenn auch in einigen Fällen, z. B. bei Färbung der Wolle durch Nitrophenolfarbstoffe, eine chemische Bindung statt-

zufinden scheint. Nach E. KNECHT ist ein molekulares Verhältnis zwischen Faser und Farbstoff nicht nachweisbar, das Gesetz der multiplen Proportionen findet auf diese Vorgänge keine Anwendung. Zwei weitere Einwände gegen die chem. Theorie des Färbens erhebt Vf. Mit Fuchsin gefärbte Seide verliert unter Einw. konz. Seifenlsg. ihren Farbstoff nicht, so dafs die nach der chemischen Färbetheorie anzunehmende Verb. Fuchsinseide sehr beständig sein mufs. Diese Ansicht wird durch die Thatsache widerlegt, dafs absoluter A., welcher keine Affinität zum Fuchsin hat, der gefärbten Seide fast augenblicklich ihren Farbstoff entzieht. Da bei Verd. des A., durch Wasserzusatz zu der alkoh. Fuchsinlsg. eine Rückkehr des Farbstoffes zur Seide erfolgt, so liegt die Vermutung nahe, dafs es sich bei Entfärbung der Seide nur um eine reine Lösungserscheinung handelt. Der andere Einwurf Vfs. knüpft an die Fälle an, wo die Faser den in wss. Lsg. befindlichen Farbstoff nicht zu erschöpfen vermag. An eine unvollkommene Fällung ist hierbei nicht zu denken, weil eine solche auf der Löslichkeit des Nd. beruht und von einer solchen bei der gefärbten Faser nicht gesprochen werden kann. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs die Vorgänge beim Färben insgesamt als Lösungserscheinungen aufzufassen sind, und zwar unter der zulässigen Annahme, dafs nicht nur eine Fl., sondern auch ein fester Körper einen anderen festen Körper zu lösen vermag, dafs es also auch starre oder feste Lsgg. giebt. Die substantiven Färbungen sind dann solche feste Lsgg. des Farbstoffes in der Faser. Mit der mechanischen Färbetheorie hat Vfs. Anschauung nichts gemein, da es sich bei einer Lsg. um eine Molekularverb. nach unbestimmten Verhältnissen handelt. Die gefärbte Faser weist nicht die Farbe des festen, sondern des gel. Farbstoffes auf; mit Fuchsin gefärbte Fasern sind rot und nicht metallglänzend grün. Rhodamin, das in alkoholisierter Lsg. fluoresziert, verliert die Fluoreszenz nach dem Verdunsten des A. auf einer Glasplatte, weil eine dünne Schicht von festem Rhodamin mechanisch aufgelagert ist; mit Rhodamin gefärbte Seide zeigt dagegen Fluoreszenz, ein Beweis dafür, dafs das Rhodamin in der Seidenfaser, genau so wie in A. gel. ist. Vf. vergleicht den Färbeprozefs mit dem Ausschütteln wss. Lsgg. irgend welcher Stoffe durch Ä. oder andere im Wasser unl. Lösungsmittel. Schüttelt man wss. Resorcinlsg. mit Ä., so verteilt sich letzterer in kleinen Kügelchen durch die ganze Fl. und nimmt alles Resorcin auf, weil dieses in Ä. weit leichter l. ist als in W. Bei Färbung von Seide mit Fuchsin wird ganz analog das in Fibroin weit leichter l. Fuchsin dem W. entzogen, fügt man aber zu dem Färbebade A., welcher die Löslichkeit des Fuchsins in W. erhöht, so kann man einen Punkt erreichen, bei dem das Lösungsvermögen des Bades das des Fibroïns übertrifft, und dann nimmt die Seide Fuchsin nicht mehr in sich auf, sondern es wandert sogar das bereits von der Faser gel. Fuchsin wieder in das Bad zurück.. — Färbungen, bei den die Faser den Farbstoff in wss. Lsg. nicht erschöpft, deutet Vf. dahin, dafs Faser u. Färbebad das gleiche Lösungsvermögen besitzen, so dafs letzteres bei jedem Umherziehen der Faser im Bade immer den gleichen Gehalt an Farbstoff zurückbehält, wie er der Faser mitgeteilt wird. Die Thatsache, dafs sich ein und derselbe Farbstoff in verschiedenen Fasern nicht mit derselben Farbe löse, stellt Vf. den bekannten gleichartigen Erscheinungen der flüssigen Lsg., z. B. bei J, zur Seite. Das Wesen der adjektiven Färbungen, bei denen eine Beize mitwirkt, besteht nach dem Vf. darin, dafs zunächst die Beize von der Faser gel. wird und dann ihrerseits den in die Faser hineinwandernden Farbstoff niederschlägt und festhält. Ein Analogon ist folgende Ausschüttelung: Behandelt man eine wss. Resorcinlsg. mit Bzl., so wird Resorcin von letzterem nicht entzogen, wohl aber, wenn man dem Bzl. Acetanhydrid oder Benzoylchlorid zusetzt. Das Resorcin wird ätherifiziert u. in dieser Form vom Bzl. festgehalten. (Färb.-Ztg. 1890/91. Nr. 1; PZtg. 35. 715.) HEFELMANN.

Schlufs der Redaktion: den 9. Dez. 1890.

REGISTER.

LXI. Jahrgang (IV. Folge. II. Jahrgang) Band II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz.

I. Autoren-Register.

Abbott (S. W.), Fälschungen in d. Vereinigten Staaten N.-A. 164. 635.
Abel (G.), Weinstatistik für Deutschland 983.
Abelmann (M.), Ausnutzung d. Nahrungsstoffe 885.
Ackermann, Regenerierung d. Gases im neuen Siemensofen 536°.
Adams (M. A.), Hopfen- u. Quassiabitter 274.
Adeney (W. E.), App. zur Gasanalyse 985.
Adie (R. H.), Sulfate d. Antimons 82.
Ahrens (F. B.), Rhombischer Schwefel 687. — Krystallisiertes Veratrin 707.
Aignan (A.), Verfälschung v. Leinöl 127.
Aigner (A.), Torflager v. Edensee 616°.
Akerman (R.), Bildungstemperaturen bei Hochofenschlacken 178.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure 128*. — Darst. v. orangegelben Farbstoffen 936*. — Siehe: Farbenfabriken vorm. F. Beyer & Co.
Aldous (H. G.), Der relative Wert des Malzes 361.
Alexander (H.), Phenyläpfelss. 236. — Synthese d. Conydrins 708.
Alexejeff (P. P.) Chloranhydride der Azoss. 239.
Allen (A. H.) und Chattaway (W.), Nachw. von Hopfensurrogaten im Biere 798.
Allihn (F.), Ansteigen d. Eispunktes bei Quecksilberthermometern 570.
Almedingen (A. N.), Unters. russischer Weine 361.
Almquist (E.), Darmtyphus 590.
Altehöfer, Desinfektionskraft v. Wasserstoffsuperoxyd auf W. 517.
Althans (E.), Schachtofen zur Darst. v. Heiz- u. Leuchtgas 480°.
Ambühl (G.), Fälschungen in St. Gallen 1015.
Amthor (K.), Grenzzahlen und Essigstich 361.
Amthor (K.) und Müller (G.) Terpenylsäure 880.
Andersch (H. O.), Guttmann's Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation 929.
Andouard (A.), Fälschung v. Pfeffer 72.
André, siehe: Berthelot.
Andrée (Th.), Österreichischer u. bayer. Graphitbergbau 536°.
Andreocci (A.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Acetylurethan 951.
Andreoli, Elektrolytische Darst. v. unterchlorigsaurem Natron 776*.
Andrés (H.), Chem. Unters. d. russischen Pfefferminzöles 63. — Spektroskopische Eigenschaften d. russischen Pfefferminzöls 149. — Neutrales salicylsaures Quecksilber 671.
Angeli (A.), Dimethyläthylendiamin 40. — Kondensationsprodd. d. α-Acetylpyrrols mit d. Benzyl 49. — Einw. d. Oxaldiäthylesters auf d. Pyrrolmethylketon 298. 384. — Pyrrolbrenztraubensäureester 548.
Anschütz (R.), Gleichheit von Reissert's Pyranilpyroinlakton u. Citraconanil 869. — Amin- u. Anilss. d. Fumarsäure u. d. Maleïnsäure 945. — Das mit d. Glykolid isomere Anhydrid d. Diglykolsäure 990.
Anschütz (R.) u. Bendix (P.), Diphenylbernsteinss. 785.

[illegible] P.) und Kerp [illegible] u. Isodehydracets.

[illegible] (A.), Goldsul- [illegible]

[illegible] in d. Türkei 830.

[illegible] A.).

[illegible] Laquerriere, Wrkg. d. [illegible] konstanten Stromes auf die [illegible] 252.

[illegible] Blutfarbstoff u. seine näheren [illegible] 11.

[illegible] (H. E.), Oxydation v. Ter- [illegible] im Sonnenlicht 241. — Struktur [illegible] Kohlenwasserstoffe 243. — [illegible] d. Hydrolyse 247.

[illegible] (H. E.) u. Wynne (W. P.), Gleichkernige Trichlornaphtaline 104. — Isomere Dichlornaphtaline u. Trichlornaphtaline 104. — Chloride d. Naphtalins und ihre Derivv. 105. — Isomere Umwandlung in der Naphtalinreihe 106. — Naphtalindisulfoss. 750. — Einw. v. Kali auf Naphtalin-1.3-disulfosäure 751.

Aronson (H.), Anwend. d. Galleïns zur Färbung d. Zentralnervensystems 529.

Arth (G.), Best. d. Phosphorsäure in basischen Schlacken 774.

Artmann (A.), Darst. von Sulfoss. aus v. Phenolen befreiten Teerkohlenwasserstoffen 368*.

Arzruni (A.), Künstl. u. natürliche Mineralien 407.

v. Asboth (A)., Der künstliche Kryolith 202.

Aschan (O.), α-Dibromhydrin 296. — Umlagerungen in der Allylreihe 296. — Oxanilsäure 302.

Aslanoglou (P. L.), Bildung v. Ammoniak beim Verbrennen von Magnesium in Luft 540.

Astre (Ch.), Wismutkaliumjodide 86. — Oxyjodide d. Wismutes 671.

Athenstädt (J.), Darst. v. löslichen Eisensaccharat 128*.

Atlass (J.), Senegin 214.

Auer-Schollenberger (R.), siehe: Steiger (E.)

Augé (E.), Natronalaun 84. — Fabrikation v. Natronalaun 495.

Aulard (A.), Fluorscheideverfahren 930.

Aufserwinkler (L.), Reaktionen d. Öls., welche eine Umwandlung ders. in feste Fettss. ermöglichen 867.

Autenrieth (W.), Sulfoderivv. d. Crotonsäuren 902. — β-Chlorcrotonsäuren 903. — Benzol- und Äthylsulfinsäure 912. — Schwefelhaltige Derivv. des Acetessigesters, Methyl- und Äthylacetessigesters 943.

Auwers (K.) u. Jackson (L. L.), Strukturbest. aliphatischer Säuren 136.

Auwers (K.) u. Meyer (V.), Oximé halogenierter Benzophenone 311. — Stereochemie d. Äthanderivv. 333. — Isomere Oxime unsymmetrischer Ketone 343.

Baas (H. C. L.), Spaltung d. Säureester im Darme 13.

Babcock (S. M.), Best. des Fettgehaltes d. Milch 723.

Babes (V.) u. Puscarin (E.), Diphterie d. Tauben 396.

Bach (C.), Benzyloxanthranol 107. 751.

Bader (R.), Affinitätsgröfsen organischer Säuren 937.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. violetter bis blauvioletter, substantiver Azofarbstoffe aus 1,8-Dioxynaphtalin 864*. — Darst. v. Baumwolle ohne Anwend. v. Beizmitteln färbenden Azofarbstoffen 896*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim 936*. — Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen aus 1,8-Dioxynaphtalin 936*.

Bäckström (H.), siehe: Brögger (W. C.).

Bäfsler (P.), Erträge und Zus. d. Totenklees 504⁰.

Baeyer (A.), Reduktionsprodd. d. Phtalsäure 435.

Baeyer (A.) und Herb (J.), Konst. des Benzols 237.

Baeyer (A.) und Löhr (R.), p-Amidotriphenylcarbinol 142.

Baird (A.), siehe: Rose (G.).

Baird (M. B.), siehe: Rose (G.).

Balbiano (L.), Derivv. d. 1-Phenylpyrazols 49. — Synthese d. Pyrazols 548. — Derivv. d. 1-Phenylpyrazols 548.

Balland, Einw. d. schwefligen Säure auf Mehle 670.

Ballard, Zimmtöl 581.

Ballard (E. G.), Ein neues Aktinometer 864.

Ballario (F.) und Revelli (C. A.), Methoden d. Milchanalyse 29.

Balzer, Verfälschung d. Essigs 1016.

Bamberger (E.), Synthesen d. Ammelins u. d. Cyanursäure 341. — Konst. des Naphtalins 555.

Bamberger (E.) und Burgdorf (C.), Chrysen 390.

Bamberger (E.) u. Kitschelt (M.), Verhalten v. Naphtalin u. Anthracen bei d. Reduktion 107.

Bamberger (M.), siehe: Benedikt (R.).

Bancroft (W. D.), siehe: Jackson (C. L.).

Barbier (Ph.) u. Roux (L.), Dispersion organ. Verbb. 34. 291. 417. 418.

Barbour (E. H.), siehe Torrey jun. (J.).

Barbour (E. H.) und Torrey jun. (J.), Mikroskopische Struktur d. Oolithe 597.

Barral, siehe: Lépine (R.).
Barth, Weinstatistik für Deutschland 983.
Barth (K.) Sulfitlauge 188.
Barthe (L.), Allylcyanbernsteinsäureäther 506. — Cyanbernsteinsäure- u. Cyantricarballylsäuremethyläther 506.
Barus (C.), das Niedersinken feiner, fester Partikel in Fl. 224°.
Bassett (H.), Einw. von Jod u. W. auf Kaliumchlorat 540.
Bastianelli (G.), Physiologische Bedeutung d. Darmsaftes 588.
Battut (L.), Anw. d. schwefligen Säure in d. Zuckerindustrie 801.
Bau (A.), Scheinbare Zunahme d. Dextringehaltes in Bierwürzen während d. Gärung 361. 863.
Bauch (C.), Konst. einer Jod-m-xylolsulfosäure 872.
Bauer (H.), Darst. v. Natriumsulfat aus Kryolith mittels Gips 776*.
Bauer (M.), Turmalinzwillinge 841.
Baumann (E.), Einw. d. Schwefelwasserstoffes auf Aldehyde 297.
Baumann (J.), Zurückgehen d. Alkalität d. Säfte 800. — Zuckerbestimm. mit der Fehling'schen Lsg. 854.
Baumhauer (H.), Ätzerscheinungen des Strychninsulfates 41. — Ätzfiguren des Apatits 320. — Apatit 406. — Zwillinge d. Kryoliths 971.
Baur (A.), Künstl. Moschus 431.
Bayer (K. J.), Analyse d. Natriumaluminats 168.
Bayley (W. S.), Sodagranite und Quarzkeratophyre 266.
Beaugey, Albit führender Kalk v. Bedous 770. — Kalk mit Quarzkrystallen von Villefranque 770.
Béchamp (A.), Gärung der Schleimsäure 64. — Über Gerinnung 452.
Bechhold (J.), Carbazoldisulfosäure 345.
Beck (M.), Ätiologie der menschlichen Diphterie 397.
Becke (F.), Ursache d. Tetartoëdrie d. Dolomits 494. 844. — Quarzfremdlinge in Lamprophyren 769.
Becke, siehe: Van der Becke.
Beckenkamp (J.), Zur Symmetrie der Krystalle 403.
Becker (A.), Reduktion d. Salpetersäure zu Ammoniak 1027.
Beckmann (E.), Isomerie d. Aldoxime V. 145.
Beckurts (H.), Strychnin 60. — Brucin 61. — Wertbestimm. d. Semina Strychni 123. 477. — Verbb. d. Alkaloide mit Ferrocyanwasserstoff 354.
Béguin (W.), siehe: Pictet (A.).
Béhal und Choay, Chloralimid 94.
Behrend (P.), Fuselgehalt v. Branntweinen d. Kleinbetriebes 802. — Darst. von Branntwein aus Wachholderbeeren 639.
Behrend (R.) und Ernert (P.), Diazourazilcarbonsäure 507.
Behrend (R.) und König (E.), Isomeres d. Benzaldoxims 308. — Modifikationen d. p-Nitrobenzylisobenzaldoxims 660.
Behrend (R.) und Leuchs (K.), Alkylderivv. d. Hydroxylamins 7.
Behring u. Nissen (E.), Bakterienfeindliche Eigenschaften verschiedener Blutserumarten 397.
Bell (L.), Schmelzen d. Eisenerze 532.
Benimelen siehe: Van Bemmelen.
Bender (C. J.), Natürlich vorkommende mydriatische Pflanzenbasen 147.
Bendersky (J.), Ausscheidung der Verdauungsfermente aus dem Organismus 791.
Bendix (P.) siehe: Anschütz (R.).
Benedikt (R.), Fettanalyse 172.
Benedikt (R.) und Bamberger (M.), Quantitative Reaktion d. Lignins 608.
Bense (F.), Säurefreie Wichse 936*.
Berend (L.) u. Stöhr (C.), Brucin 882.
Berg (A.), Chromjodate 331. — Amylamine 944.
Berger (J.), Fabrikation von Reisstärke 930. 1037.
Berghe, siehe: Van den Berghe.
Bergmann (E.), Darst. v. Cyanverbb. aus Ferrocyanverbb. 815.
Bernhard (C. G.), Unters. v. Kakao u. Schokolade 281.
Bernthsen (A.), Naphtosulfonsulfoss. u. α-Naphtolsulfamidsulfoss. 955.
Berthelot, Tierische Wärme u. Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Harnstoffes 4. — Reduktion alkal. Sulfate durch Wasserstoff u. Kohlenstoff 38. — Isomere Inosite 95. 871. — Relative Beständigkeit d. Salze 418. — Gleichgewichtszustände u. gegenseitige Ersetzungen der flüchtigen Alkalien 539. — Kondensat. von Acetylen durch d. Effluvium 782. Relative Beständigkeit d. Salze 867. — Gleichgewichtszustände u. gegenseitige Ersetzungen d. flüchtigen Alkalien 867. — Reduktion alkal. Sulfate durch H u. C 867. — Best. des N mittels Natronkalk 892. — Absorption von Kohlenoxyd durch Ackererde 922.
Berthelot u. André, Bildungswärme u. Reaktionen d. Hydroxylamins 867.
Berthelot, André u. Matignon, Oxydation d. Schwefels in organ. Verbb. 324.
Berthelot und Fogh, Bildungswärme einiger Amide 420.
Berthelot u. Friedel, Meteoreisen von Magura 602.
Berthelot u. Matignon, Verbrennungswärmen einiger Schwefelverbb. 294. — Zuckerarten 295. — Zuckerstoffe 867.
Berthelot (D.), Leitfähigkeit d. Verbb.

v. Ammoniak u. Anilin mit der Oxybenzoëss. 34.
Bertoni (J.), Salpetersäurebutyläther 92.
Bertram (J.) u. Gildemeister (E.), Kessoöl 710.
Besana (C.), Einfl. d. Ranzigwerdens auf d. flüchtigen Säuren d. Butter 566.
Besson, Verbb. des NH_3 u. PH_3 mit d. Haloidverbb. d. Arsens 82.
Bethmann (H. G.), Affinitätsgröfsen einiger organ. Säuren 2.
Beu (H.), Einfl. d. Räucherns auf d. Fäulniserreger bei d. Konservierung von Fleischwaren 921.
Beuf (H.), Best. d. Bleies durch Phosphormolybdäns. 218.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.), siehe: Green (H. G.).
Beyer (P.), Krystallographische Unterss. v. Terpenderivv. 489. 811.
Beyerbach (E.), Farbholzextraktfabrik. 416°.
Bidet (A.), Änderung aromat. Verbb. durch Luft u. Licht 300.
Bieler (K.) u. Tollens (B.), Fucusol 204.
Biginelli (P.), Einw. v. Methylchloroform auf Phenol bei Ggw. v. Kali und Natron 620. — Saligeninoxyessigs. 623.
Bilharz (O.), Feinkorn- u. Schlammaufbereitung 328°.
Bischoff (C.), Verkehr mit Butter und Margarine in Berlin 70. — Nahrungsmittelkontrolle in Berlin 491.
Bischoff (C. A.), Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäure 92. — Citrakon- und Mesakons. 228. — Gebromte Brenzweinss. 229. — Einw. von Methylchlorid a. Naphtalin 244. — Azofarbstoffe aus α-Naphtylamin, Dimethylanilin u. α-Oxynaphtoës. 244. — Sulfurierung v. Anilin u. Naphtylamin 245. — Stereochemische Studien in d. Piperazingruppe 351. — Stereochemie des Stickstoffes 371.
Bischoff (C. A.) u. Hausdörfer (A.), Prodd. d. Destillation von citronensauren Salzen 230. — o- u. p-Ditolyl- und β-Dinaphtylpiperazin 352. — Diphenyl-α-γ- und α-δ-Diacipiperazin 352. — Derivv. d. Orthotolylglycins 352. — Derivate d. Paratolylglycins 352. — Derivv. d. α- u. β-Naphtylglycins 353.
Bischoff (C. A.) u. v. Kuhlberg (A.), Benzylmethyl- u. Benzyldimethylbernsteinss. 334.
Bischoff (C. A.) und Nastvogel (O.), Destillation v. Colophonium im Vakuum 242. — Diphenylmonoaci- u. α-β-Diacipiperazin 304. — Einw. v. Chloressigs. u. Oxals. auf Äthylen-o-ditolyldiamin 305. — Einw. v. Chloressigs. u. Oxals. auf Äthylen-p-ditolyl- und α-Dinaphtyldiamin 305. — Einw. v. Essigsäureanhydrid auf d. Anilide, Toluide u. Naphtalide d. Äpfels. 306. — Anilide u. Toluide d. Weins. 307. — Darst. v. Tetraci- u. Triacipiperazinen 307. — Darst. von Ringen 308.
Bischoff (C. A.) u. Tigerstedt (A.), Einw. v. α-Bromisobuttersäureester auf Propyl- u. Isopropylmalonsäureester 334.
Bischoff (C. A.) u. Trapesonzjanz (Ch.), Diphenylpiperazin 351.
Bischoff (C. A.) u. Walden (P.), Leitvermögen d. substituierten Bernsteins. u. Glutars. 334.
Bistrzycki (A.) u. Ulffers (F.), Diacylo-diamine 300.
Bitschichin (A.), siehe: Zelinsky (N.).
Bitter (H.), Best. d. Kohlensäuregehaltes d. Luft 792.
Bizzarri (D.), Neue Klasse von Akridinen 552. — Cumaron 955.
Bladin (J. A.), Oxydation d. Phenylmethyltriazolcarbons. 301.
Blake (J.), Physiologische Wirk. der Thalliumsalze 403.
Bleicher, Natur d. Phosphate d. Massives v. Dekma 321.
Blömeke (C.), Vork. u. Produktion von Zinn, Nickel, Platin u. Quecksilber auf d. Erde 680°.
Blücher (H.), Plattenkultur anaerober Bakterien 398.
Blümcke (A.), Zusammenhang zwischen d. empirischen u. theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe 684.
Blum (L.), Volumetrische Best. d. Zinks 273. — Best. d. Schwefels in anorgan. Sulfiden 605. — Nachw. fremder Rohphosphate im Thomasschlackenmehle 613.
Boam (F. W.), Einfacher App. zur Darst. v. Leuchtgas 367.
Boas (J.), Dünndarmverdauung beim Menschen 12.
Bocquillon-Limousin, Salze d. Trichlorbutters. 990.
Bodländer (G.), Ein Doppelsalz d. Unterschwefels. 617.
Böhm (L.), Resorption u. Ausscheid. des Quecksilbers bei innerl. Verabreichung v. Hydrargyrum salicylicum 1022.
Böhme, Unterss. v. sechs Bruchsteingattungen aus d. Steinbrüchen zu Wurzen 368°. — Unterss. v. weifsem Sandstein aus einem Steinbruche in Friedersdorf 368°. — Unterss. v. weifsem Marmor 368°. — Unters. eines Kalkes aus dem Kalkwerke Schulz zu Soetenich 368°.
Boessneck (P.), Mitteilungen aus d. Laboratoriumspraxis 225.
Böttinger (C.), Galluss., Tannin und Eichengerbss. 387. 692. — Einw. von Phenylhydrazin auf Gerbextrakte 691. — Isogallussäurephenylhydrazid 912.
Bohland (C.) und Schurz (H.), Harns.

u. Stickstoffausscheidung bei Leukämie 592.
Bohr (Ch.), Verbb. d. Hämoglobins mit Sauerstoff 450. — Verbb. d. Hämoglobins mit Kohlens. 521. — Spez. Sauerstoffmengen d. Blutes 521.
Boidin (A.), Filtration d. Grünmalz- u. Maiswürzen durch d. Chamberland'sche Filter 805.
Boiret uud Marguerite-Delacharlonny (P.), Zerstörung d. Kleeseide d. Eisensulfat 224°.
Bonome (A.), Bakterienvernichtende Eigenschaft d. Blutes 562.
Borchers (W.), Enthaarung v. Häuten in d. Sohllederfabrikation 189.
Borgmann, siehe: Fresenius (E.).
Bornträger (A.), Inversion d. Saccharose durch Salzsäure 908.
Bornträger (H.), Entwickelung v. Gasen 572. — Nachw. d. Resorcins und Thymols 977.
Borsbach (E.), siehe: Vortmann (G.).
Bos (J. R.), Landwirtschaftl. schädliche Tiere 504°.
Bose (C. J.), siehe: Warden (C. J. H.).
Bosetti (E.), Hydrargyrum oxydatum rubrum präcipitatum 527.
Bosshard (E.), Weinanalysen 983.
Bothamley (C. H.), Käufliche Alkalisulfite 733. — Schwefelwässer v. Yorkshire 848.
Bothamley (C. H.) u. Thompson (G. R.), Einw. v. PCl_5 auf organ. Säuren u. auf W. 811.
Boubnoff (S.), Permeabilitätsverhältnisse d. Kleidungsstoffe 16.
Bourgeat, Eisenerzablagerungen d. Sekundärperiode 321.
Bourgeois (E.), siehe: Krafft (F.).
Bourgeois (L.), Künstl. Gerhardtit 714.
Bourgougnon (A.), Fabrikation von H_2O_2 174.
Bourquelot (E.), Vork. u. Verschwinden d. Trehalose in d. Pilzen 882. — Zuckerartige Substanzen in den Pilzen 908.
Boutroux (L.), Oxyglykons. 428.
Bouveault (L.), Synthese d. Nitrile und β-Ketonäther 870. — Einw. aromatischer Amine u. von Phenylhydrazin auf die β-Ketonitrile 914.
Boye (H.), siehe: Lellmann (E.).
Boyer, Zuckerbest. 1033.
Boyer (E.), Best. v. Aschenbestandteilen in d. Zuckern 474.
Braatz (E.), Baumwollenfäden bei bakteriologischen Verss. 449.
Branner (J. C.), Äolische Sandsteine a. der brasilianischen Insel Fernando de Noroña 265.
Brauner (B.), Volumetrische Best. des Tellurs 604.
Brauns (R.), Mineralien u. Gesteine aus d. hessischen Hinterlande 22. — Rutschflächen im bunten Sandsteine 846.
Braunschweig, Pyoktanin 158.
Brenstein, Kaliumjodid u. Salzs. 269.
Briosi (G.) u. Gigli (T.), Zus. u. anatomischer Bau d. Liebesapfels 10.
Brögger (W. C.), Mineralien d. Syenitpegmatitgänge d. norwegischen Augit- u. Nephelinsyenite 408. 456. — Pinakiolith u. Trimerit 971.
Brögger (W. C.) u. Bäckström (H.), Mineralien d. Granatgruppe 837.
Bronner (P.), Darst. v. Bleiweifs 495.
Brooks (F. T.), siehe: Gooch (F. A.).
Brown (H. T.) und Morris (G. H.), Unterss. über die Keimung einiger Gramineen 149.
Brown (J.), Elektrisierung der bei chem. oder elektrolytischen Reaktionen entweichenden Stoffe 370.
Browne (D. H.), Ventil für Waschflaschen 369.
Browning (P. E.), Rhodochrosit 968; siehe: Gooch (F. A.).
Brückner (C.), Kondensation v. Dichloräther mit den Kresolen 99.
Brühl (J. W.), Konzentration d. Sonnenstrahlen für chemische Rkk. 130. — App zum Reagieren in d. Kälte und unter Luftabschlufs 225.
Brühl (L.), Farbholzextrakte 416°.
Brugnatelli (L.), Epidot 73.
Bruhns (G.), Adenin u. Hypoxanthin 392.
Bruhns (W.), Korund vom Laacher See 74. — Siehe: Laspeyres (H.).
Bruhns (W.) u. Busz (K.), Phosphosiderit 74.
Brunton (L.) u. Macfadyen, Fermentwirk. v. Bakterien 562.
Brush (G. J.) u. Dana (E. S.), Mineralvorkommnisse von Branchville 259. — Mineralfundstätte v. Branchville 406.
Buchkremer (L.), Die beim Mischen von zwei Fll. stattfindende Volumänderung 685.
Buchner (E.) u. Witter (H.), Symmetrische Trimethylentricarbonss. 646.
Buchner (G.), Prüfung schwach versilberter Waren 895.
Buchner (H.), Pyogene Stoffe in d. Bakterienzelle 447. — Sporenbild. beim Milzbrandbacillus 449. — Bakterienfeindl. Eigenschaften verschied. Blutserumarten 958.
Budde (V.), Luftableitung bei d. Winterventilation bewohnter Räume 535°.
Buddeberg (M.), Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoin u. Benzylcyanid 845.
Buddéus (W.), Einw. v. Chlorbenzoyl a. Natriumcyamid 486.
Budrin (P.), Anbauverss. mit der Lupine 224°.

Büchner (E.), Neue Laboratoriumsapp. 193.
Bünzli (J. H.), Bekämpfung der Kartoffelkrankheit 224°.
Büttner (M.), siehe: Lellmann (E.).
Buisine (A. u. P.), Bienenwachs 220. — Bleichen v. Bienenwachs 934.
Bujwid, Warschauer Trinkw. v. 1887/89. 823.
Burcker (E.), Einw. d. Camphersäureanhydrids auf Benzol 444.
Burgdorf (C.), siehe: Bamberger (E.).
Burghardt (Ch. A.), Anw. v. Natron od. Kali u. CO_2 in d. Mineralanalyse 24.
Burnett (J. F.), Chloroformw. 832.
Burstert (H.), siehe: Claus (A.).
Busch (A.) u. Königs (W.), Substitutionsprodd. d. Lepidins 754.
Busz (K.), siehe: Bruhns (W.); siehe: Laspeyres (H.).
Butter (F.), Oxy-α-stilbazol und einige Derivv. 700.
Bylert, siehe: Van Bylert.

Caberti (L.), siehe: Minunni (G.).
Calker, siehe: Van Calker.
Callison (J. S.), siehe: Venable (F. P.).
Camerer (W.), Best. d. Harns. im menschlichen Harne 276. — Saugteller aus Holzwolle 985.
v. Camerlander (C.), Petrographie d. Devon-Culmgebietes 771.
Campbell (H. P.), Vergiftungen durch Bakterien enthaltende Arzneien 157.
Carl (A.), Anilinfarbstoffe als Antiseptica 66.
Carles (P.), Künstl. Färbemittel aus Trauben 181. — Linksdrehende Eigenschaften d. Harnes 317.
Carlier (E.) und Einhorn (A.), Py-1-Chinolylessigsäurealdehyd 703.
Carnelley (Th.) u. Frew (W.), Antiseptische Wrkg. isomerer Verbb. 248. 447.
Carnot (A.), Die Mineralquellen von Cransac 467.
Carrick (J. T.), Ein Prod. d. Kondensation von Cyanessigäther und Benzaldehyd 434.
Cassal (Ch. E.), Fälschungen in England 164. — Gefärbter Zucker 479.
Cassella (L.) u. Co., Darst. gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin 287*.
Casthélaz (J.), Ersatz des Gipsens von Weinen durch Zuckerkalk 862.
Cathrein (A.), Augitporphyr v. Ehrwald 319. — Tiroler Eruptivgesteine 845.
Cattani (G.), siehe: Tizzoni (G.).
Causse (H.), Einw. v. Chloral auf Resorcin 205.
Černý (K.), Osmosearbeit mit d. Leplay'schen Osmogen 368°.
Chabot (P.), Rotationsvermögen des Camphers in Lsg. verschiedener Öle 444.
Chabrié (C.), Synthese aromatisch. Selenverbb. 9. — Synthese d. Kohlenstofffluoride 83. — Dissociation d. Selentetrachlorids 421.
Charlton (T.), Lötrohrprobe auf Quecksilber 331.
Charpy (G.), siehe: Gautier (H.).
Charrin (A.), Chem. Natur d. Stoffwechselprodd. v. Mikroorganismen 757.
Chattaway (W.), siehe: Allen (A. H.).
v. Chelmicki (St.), Carbonyl-o-amidophenol u. Thiocarb-o-amidophenol 873.
Chenevier (A.), Unterscheidung d. Harzöle erster u. zweiter Destillation 502.
Chesneau (G.), Teilung d. Schwefelwasserstoffes zwischen d. Metallen zweier gelösten Salze 422.
Choay, siehe: Béhal.
Chodat (R.), Umwandlung d. Chlorophyllkörner 399.
Christensen (A.), Best. der freien Alkaloide 796.
Chroustchoff (P. D.), Elektrische Leitungsfähigkeit gemischter Lsgg. neutraler Salze 291.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Konst. d. Apiols 433. 550. — Analogie d. Apiols mit Safrol u. Eugenol 746.
Ciamician (G.) und Zanetti (C. U.), Verh. d. Pyrrole gg. Hydroxylamin 297. — Phenylsuccinazon 301. — Stabilität d. Pyrrolkernes in d. Derivv. 548.
Ciotto (F.) u. Spica (P.), Beobachtungen auf d. Gebiete d. toxikologischen Chemie 978.
Claassen (E.), Best. d. Citronensäure in Pflanzenteilen 326.
Claassen (H.), Einw. d. Bleiessigs auf alkoh. Zuckerlsgg. 29.
Claisen (L.), Einw. d. Ameisenäthers auf Campher 878.
Clarenbach, siehe: Frosch.
Clark (H. W.), siehe: Hazen (A.).
Clark (J.), siehe: Mac Ghie (Th. B.).
Clarke (F. W.) u. Schneider (E. A.), Konst. d. Talkes 258.
Claus (A.), Konst. d. Naphtalins 346. — Konst. d. Benzols 509.
Claus (A.) u. Burstert (H.), Chlorierungsprodd. d. m-Xylols 52.
Claus (A.) u. Heermann (P.), Tribromchinoline 704.
Claus (A.) u. Howitz (H.), Halogenalkylate v. o-Oxychinolin u. p-Oxychinolin 555.
Claus (A.) u. Runschke (G.), Ortsbest. d. Dichlor-m-xylols 485.
Claus (A.) u. Welter (A.), Gebromte Derivv. d. Chinolins 557.
Clauss (J.), Bakteriologische Unters. v. Milch 518.

Clements (J. M.), Gesteine d. Duppauer Gebirges in Nordböhmen 718.
Coda (D.), Best. d. Zinks in seinen Erzen 272.
Cohen (J. B.), siehe: Ormandy (R.).
Colasanti (G.), Anw. d. Rkk. v. Molisch 120. — Rk. auf Sulfocyanwasserstoffsäure 121.
Colby (G. E.), Verfälschte Gelatine 164.
Coldridge (W.), Elektrische u. chemische Eigenschaften d. Zinnchlorides 88.
Collie (N.) u. **Schryver** (S. B.), Einw. v. Wärme auf d. Chloride u. Hydroxyde gemischter quaternärer Ammoniumverbb. 546.
Collier (H.), Harzseife als Emulgierungsmittel 215.
Collischonn (F.), Quantitative Best. d. Acetons 978.
Colson (A.), Die Berthollet'schen Gesetze 871. — Rkk. d. Alkaloide 447.
Combes (A.), Derivv. d. Acetylacetons 507. — Essigäther d. Diacetylcarbinols 743. — Siehe: Friedel (C.).
Combes (Ch.), siehe: Friedel (C.).
Comstock (W. J.), Alkylierung d. Formanilids 441.
Coppola (F.), Physiolog. u. therapeutischer Wert v. anorganischem Eisen 156.
Corvi (A.), Maßanalytische Best. der Chloride im Harne 795.
Cossa (A.), Ein neues Isomere d. grünen Magnus'schen Salzes.
Costa (T.), Molekulargewicht u. Brechungsvermögen d. Schwefeldichlorides 81.
Coster, Hoorn u. **Mazure**, Fälschungen in Holland 635. 829.
Courant u. **Moscheles**, Neuer Schiefsofen 226.
Courtonne (H.), Handelsuntersuchung d. Melassen 277.
Couturier (F.), β-Dipropylen 295.
Cownley (A. J.), siehe: Paul (B. H.).
Cramer (E.), Verbrennungswärme d. gebräuchlichsten Beleuchtungsmaterial. 15.
Crone (J.), Trinkwasserverhältnisse der Stadt Erlangen 208.
Croſs (C. F.), siehe: Green (H. G.).
Croſs (C. F.) u. **Bevan** (E. J.), Chem. Vorgänge beim Bleichen 185.
Croſs (W.), Sekundär gebildete Mineralien d. Amphibol- u. Pyroxengruppe 262. — Eruptivgesteine v. Custer Co. 845.
Culmann (J.), Tetraphenyltetracarbazon 887.
Cundall (J. T.) und **Hutchinson** (A.), Zinkoxyd aus einem Hohofen 966.
Curatolo (T.), Methylguanicil u. Trimethylguanicil 950.
Curtel (G.), Physiologische Untersa. über Blütenhüllen 883.
Curtius (Th.), Stickstoffwasserstoffs. 810. 913. — Chemische Notizen 916.
Curtius (Th.) u. **Schulz** (H.), Molekulargröſse d. Glycerins u. d. Glycinanhydrids 905.
Cygnaeus (J.), Finnländische Haferproben 256.

Däumichen (P.), Vork. u. Entwickelung d. Froschlaichpilzes bei d. Osmose 637. — Dextran 1000.
Dahl & Co., Darst. v. Disazofarbstoffen aus Diamidodibenzylbenzidin u. Diamidodibenzyltolidin 190*. — Darst. einer Sulfo-α-oxynaphtoës. u. v. Azofarbstoffen mittels ders. 224*. — Darst. eines beizenfärbenden Farbstoffes a. Blauholzextrakt 288*.
Dahl (F.), siehe: v. Pechmann (H.).
Dahmen (M.), Nachw. von Eiweiſs in Pflanzenteilen 609.
Dammann (W.), Verfahren, um Teeröle vollständig in wss. Lsg. zu bringen 896*.
Dana (E. S.), Bariumsulfat v. Perkins' Mill 405. — Siehe: Brush (G. J.); s.: Hillebrand (W. F.).
Dana (E. S.) u. **Wells** (H. L.), Selen- u. Tellurmineralien v. Honduras 264.
Dana (J. D.), Charakteristik d. Vulkane 266.
Danckwortt (W.), Derivate d. Morphins 818.
Daniel (J.), Oxydation von Chinolinderivv. 445.
Daniel (K.), Oxydation von Chinolinderivv. 445.
Dannenberg (A.), Cerussit, Anglesit u. Calcit 407.
Darapsky (L.), Mineralien aus Atacama 842.
Darton (N. H.), Basaltgänge in paläozoischen Schichten in Virginia 261.
Day (A. W.) u. **Gabriel** (S.), o-Cyanbenzylchlorid 661.
Day (D. T.), Produktion mineralischer Stoffe in d. Vereinigten Staaten 980.
Debout (C.), siehe: Faworsky (A.).
Decker (G. K.), Verh. einiger Chinolinabkömmlinge zu Jodmethyl 245.
Dehoff (L. H.), Nitro- u. Chlorderivv. d. β-Methyl-δ-oxychinazolins 747.
Dekkers (P. J.), Tetramethylenglykol 185.
Delachanal, siehe: Vincent (C.).
Delacre (M.), Konst. d. Benzopinakolins 878.
Delisle (A.), Ketosulfide u. Ketosulfidsäuren 1006.
Denigès (G.), Nachw. d. Haloidsalze 891.
Dennstedt (M.), Einw. d. Acetons auf d. Pyrrol 95. — Überführung d. Pyrrols in seine Homologen 689.
Desprez, Düngungsvers. mit Hafer 191*.
D'Hont, Zus. d. Milch 826.
Dickmann (F.), Wasserunters. 608.
Dieffenbach (O.), Beziehungen zwischen

Verbrennungswärme u. Konst. organ. Verbb. 292.
Diehl (L.), siehe: Philips (B.).
Dieterich (E.), Extractum Malti 125. — Indifferente Manganverbb. 211. — Cera alba und flava 212. — Morphingehalt seltener Opiumsorten 212. — Olea aetherea 212. — Oleum Cacao 213. — Morphinbestimmungsmethode 857.
Dietz (R.), Imidoäther d. Trimethylencyanids 694.
Ditte (A.), Einw. d. Schwefels. auf Aluminium 202. — Wechselwirkung der Mercurohaloidsalze auf Alkalihaloidsalze 202. — Jods. u. ihre Salze 733.
Dittrich (E.), Einw. v. Pikrylchlorid auf Natriumacetessigsäureester 745.
Dobbin (L.), Butylmerkaptan 232. 480. — Best. v. Alkalien in Gegenwart v. Carbonaten 473.
Döbner (O.), Bildg. v. Traubens. 448. — Symmetrische Alkylisophtalss. 448.
Döll (E.), Meteorfall im Jelizagebirge 470.
Dölter (C.), Löslichkeit d. Minerale 72.
Dommergue (G.), Bleichen v. Textilfasern durch Natriumhydrosulfit 363.
Donner (A.), Orexin 525.
Doremus (Ch. A.), Reinigen u. Weichmachen v. W. 32*. — Elefantenmilch 209.
Dorp, siehe: Van Dorp.
Doux (G.), Abscheidung v. Kaliumjodid im Harne 524.
Dragendorff (G.), Fälschungen in Rufsland 492.
Dragoumis (E. J.), Best. d. Ausdehnung von Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen 865.
Dralle (Ch.), siehe: Schall (C.).
Drechsel (E.), Bildg. v. Harnstoff aus Eiweifs 911.
Drewes (D.), siehe: Otto (R.).
Driffield (V. C.), siehe: Hurter (F.).
Dubois (R.), Das angebliche Verdauungsvermögen d. Saftes v. Nepenthes 521. — Lichterzeugung durch Tiere u. Pflanzen 581. — Farbstoffe d. gelben Seide 934.
Dubosc u. Henzey, Fabrikation v. Chlorammonium 480°.
Dudley (W. L.), Vivianit 464.
Dufet (H.), Krystallographische Notizen 542. — Brechungsexponenten verschiedener Quarzvarietäten 835.
Duncan (C. C.), Darst. v. krystallinischem Kupfer 332.
Dunstan (W. R.) u. Dymond (T. S.), Bedingungen, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd v. Äther gebildet wird 84.
Dunwody (R. G.), Terpentin 241.
Duparc (L.), Zus. d. Portlandkalke 23.
Duparc (L.) und Le Royer (A.), Krystallographische Notizen 544.
Duparc (L.) u. Radian (J.), Zus. einiger Dachschiefer v. Valais u. Savoyen 323.
Dupré (F. W.), Darst. v. Kaliumcarbonat 680*.
Duvivier, Fabrikation von künstlicher Seide 285.
Dymond (T. S.), siehe: Dunstan (W. R.).

Eakins (L. G.), Meteoreisen aus Nordkarolina 267.
Eberhardt (P.), Imidoäther aus Ortho- u. Paraoxäthylbenzonitril 695.
Ebermayer (E.), Bedeutung d. Humus als Bodenbestandteil 763.
Eckenroth (H.), Mikroorganismen im Dienste der Gärungsindustrie 247. — Best. d. Theobromins im Natr. Theobromin; Natr. salicyl. 1035.
Eder (J. M.), Sichtbares u. ultraviolettes Emissionsspektrum schwach leuchtender, verbrennender Kohlenwasserstoffe u. d. Oxyhydrogenflamme 192°.
Effront (J.), Wrkg. d. Mineralss. auf d. Saccharifikation 188. 499. 805. — Wrkg. d. Mineralss. auf d. Milch- u. Buttersäureferment 820.
Egger, Weinstatistik für Deutschland 981.
Egleston, Der Goldchlorationsprozefs v. Thies 368°.
Ehrlich (P.) u. Leppmann (A.), Schmerzstillende Wrkg. d. Methylenblaus 590.
Eichengrün (A.) u. Einhorn (A.), p-Methoxydioxydihydrochinolin 108. — Dihydrobenzaldehyd 690. — Anhydroecgoninhydrobromid 708.
Eigel (F.), Eruptivgesteine der Capverden 466.
Einhorn (A.), Beziehungen d. Cocains zum Atropin 109. — Tropidin 708. — Siehe: Carlier (E.). — Siehe: Eichengrün (A.).
Ekstrand (A. G.), Naphtoëss. 697.
Elbers (A. D.), Feurige Bildg. v. Silikaten u. analogen Salzen 542.
Elion (H.), Zus. v. Würze u. Bier 182. 183. — Natriumacetessigester und Natriumäthylacetessigester 943.
Ellenberger u. Hofmeister, Verdauung v. Fleisch bei Schweinen 151.
Elliott (W. J.), siehe: Ruhemann (S.)
Emerson (B. K.), Bernardston-Schichten 973.
Emery (W. O.), Einw. v. Ammoniak u. Aminbasen auf Acetbernsteinsäureester u. substituierte Acetbernsteinsäureester 996.
Endlich (F. M.), Polybasit 971.
England (J. W.), Löslichkeit und Inkompatibilität d. verschiedenen Arzneistoffe 288°.
Engler (C.), Teerölseifenlsgg. u. Lysol 526. — Bemerkungen zu vorstehendem Berichte 887.
Enoch (C.), siehe: Tafel (J.).

Ensign (J. R.), siehe: Gooch (F. A.).
Erdmann (H.), β- u. δ-Benzalävuline. 206.
Erdmann (H.) u. Schwechten (E.), Gechlorte Abkömmlinge d. Benzaldehyds 1002.
Erlenmeyer (E.), Überführung d. Zimmts. in Isozimmts. 955.
Erlich (S.), siehe: Pictet (A.).
Ernert (P.), Kondensation v. Harnstoff u. Acetessigester 509. — S.: Behrend (R.).
Ernst (H. W.), siehe: Goldschmidt (H.).
Ernst (O.), siehe: Nietzki (R.).
Errera (L.), Mikrochemische Unterscheidung d. Alkaloide u. d. Proteïnstoffe 24.
Eschbaum (F.), Imidoäther d. Milchsäure- u. des Mandelsäurenitrils 695.
Eschenhagen (P.), Einfl. d. Konzentration d. Nährmediums a. das Wachstum d. Schimmelpilze 250.
Ewer u. Pick, Darst. einer Naphtosultonsulfos. 896*.

Faber (K.), Tetanus 629.
Fackenthal (B. F.), Füllen u. Anblasen eines amerik. Hochofens 536°.
Fahrig (E.), Die durch Berührung von Ozon mit gewissen Fll. hervorgerufene Phosphoreszens 329.
Fairley (Th.), Nachw. v. Wasserstoffsuperoxyd u. Uran 1028.
Falk (F.), Postmortale Blutveränderungen 959.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Darst. v. Alizarinblaumonosulfos. aus d. Anthrachinon-β-disulfos. 128*. — Darst. v. wasserlösl. Diazoamidoverbb. 191*. — Darst. direkt färbender Azofarbstoffe a. d. Benzidinsulfondisulfos. 191*. — Darst. direkt färbender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd 191*. — Darst. echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei 191*. — Darst. v. Bernsteinsäurerhodaminen 287*. — u. Aktienges. für Anilinfabrikation, Darst. v. Diamidophenyltolyl 896*.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Darst. v. bas. Farbstoffen a. der Gruppe d. m-Amidophenolbenzeïns 191*. 864*.
Faworsky (A.), Dimethylacetylen und dessen Tetrabromid 426.
Faworsky (A.) u. Debout (C.), Geometrische Isomerie d. Bromderivv. d. Pseudobutylens 426.
Fehrlin (H. C.), Hydrazon d. o-Nitrophenylglyoxyls. 143.
v. Feilitzen (C.), Vegetationsverss. der Moorkulturversuchsstat. in Jönköping i. J. 1889 224°.
Feist (F.), Dehydracets. 47.
Fernbach (A.), App. zur Darst. reiner Hefe 499.
Ferratini (A.), siehe: Zatti (C.).
Ferreira da Silva, Charakteristische Rk. d. Cocaïns 676.
Fert (J.), siehe: Pictet (A.).
Feuerlein (C.), Farbholzextraktfabrikat. 616°.
Fick (A.), Zers. d. Nahrungseiweifses im Tierkörper 12. — Druck im Innern v. Fll. 197.
Filehne (W.), Übergang v. Hämoglobin in d. Galle 790.
Finkener, Erstarrungspunkte verschied. Talgsorten 678.
Fischer (B.), Trichloressigs. 964. — Aether bromatus 964.
Fischer (E.), Synthese in d. Zuckergruppe 430. — Die opt. Isomeren d. Traubenzuckers, Glykons. u. Zuckers. 647. — Säuren d. Zuckergruppe 648.
Fischer (E.) u. Meyer (J.), Methylierung d. Indole 696.
Fischer (E.) u. Passmore (F.), Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus d. Mannose 430.
Fischer (E.) u. Piloty (O.), Kohlenstoffreichere Zuckerarten a. Rhamnose 907.
Fischer (F.), Apparate zur Unters. von Feuerungen 850.
Fischer (O.) u. Hepp (E.), Oxydationsprodd. v. o-Diaminen u. o-Amidophenolen 654. — Fluorindine 663.
Fittica (F.), Zweites Monobrombenzol 99.
Fittig (R.), Einw. v. Brom auf d. Angelikas. u. Maleïns. 741.
Fittig (R.) u. Parker (G.), Kondensat. v. Ketonss. mit zweibas. Säuren 44.
Fiumi (J.), Flasche zum Aufbewahren v. Schwefelwasserstoffw. 729.
Fjord (N. J.), Fütterungsverss. mit Milchkühen 224°.
Fleischmann (W.), Darst. v. Butter 357.
Fletcher (L.), Meteoreisen v. Tuscon 973. — Mexikan. Meteoreisenmassen 974.
Flink (G.), Heliophillit 840. — Pinakiolith u. Trimerit 971.
Flourens (G.), Verzuckerung v. Stärke 95. — Umwandl. d. krystallisierbaren Zuck. in unkrystallisierbaren b. d. Raffinerie 360.
Flug (K.), Aluminit 840.
Fock (A.), Krystallographisch-chemische Unterss. 40. 378.
Fock (A.) u. Klüss (K.), Thioschwefels. Salze 201. — Tetra- u. pentathions. Kalium 374. — Unterschwefels. Barium. Chlorbarium 900. — Pyroschwefligs. Ammonium 940.
v. Fodor (J.), Bakterientötende Wirk. d. Blutes 519.
Foehr, Anw. d. Flufsspats in d. Metallurgie 176.
Fölsing (A.), Gerbstoffextrakt 1016*.
Förster (F.), Best. v. Campher 1032.
Förster (O.), Trockenapp. zur Fettbest. in Futtermitteln 225. — Best. d. Nitrat-

stickstoffes u. des Gesamtstickstoffes 721.
Fogh (J.), Hyposulfite 540. — Siehe: Berthelot.
Fokker (A. P.), Bakterienvernichtende Eigenschaft. d. Milch 957.
de Forcrand (R.), Therm. Unterss. über d. Metallderivv. d. Glykols 374.
Formanek (J.), Invertzuckerbest. 1033.
Formento (E.), Verh. einiger organ. Stoffe zum Kupfer u. zu dessen Salzen 562.
Forster, Massenernährung 671.
Forte (O.), siehe: Oglialoro (A.).
Forti (C.), Ggw. v. Cholesterin u. eines lösl. Kohlehydrates in d. Melone 581.
Fossek (W.), siehe: Swoboda (E.).
v. Foullon (H. B.), Krystalline Gesteine aus d. Baba-Dagh 466. — Calciumchromate 720. — Siehe: v. John (C.).
Fouqué (F.), Mineralien v. Santorin 835.
Fränkel (S.), siehe: Kerry (R.).
France (J. R.), Entwässern v. nitrierter Cellulose 31*.
Franceschi (G.), Einw. v. Arsenwasserstoff a. Quecksilberchlorid 900.
Franke (E.), Benzolsulfon-o-amidobenzamid 513.
Frankel (L. K.), siehe: Smith (E. F.).
Freer (P. C.), Wirk. v. Natrium auf Aceton 46. — Einw. von Na auf Aceton 869.
Frenzel (A.), Mineralogisches 768
Fresenius (E.), Borgmann u. Fresenius (W.), Weinstatistik für Deutschl. 982.
Fresenius (R.), Trennung d. Baryts vom Strontian 605.
Fresenius (W.), Unters. u. Beurteilung d. Spirituosen 283. — Siehe: Fresenius (E.).
de Freudenreich (E.), Einige, das Aufblähen v. Käse verursachenden Bakterien 565.
Freund (M.) u. Heim (M.), Hydrastin 708.
Freund (M.) u. Immerwahr (P.), Reduktion einiger Nitrile 659.
Freund (M.) u. Kuh (F.), Konst. d. sog. Carbizine 657.
Freund (M.) u. Lenze (F.), Tertiärbutylcarbinol 646.
Freund (M.) u. Philipps (A.), Hydrastin 709.
Freund (M.) u. Remse (P.), Reduktion einiger Nitrile 660.
Frew (W.), siehe: Carnelley (Th.).
Freydl (J.), Stickstoffabgang bei d. Analyse v. Guanid u. Biguanidverbb. 76.
de Freytag (C. J.), Einw. konz. Kochsalzlagg. auf das Leben v. Bakterien 449.
Friedburg (L. H.), Darst. v. Thiophen 8. — Bild. d. Anthrachinons 9. — Notizen über die quantitative Analyse 165. 471.
Friedburg (L. H.), u. Mandel (J. A.), Einw. v. Salpetrigsäureanhydrid a. org. Verbb. 8.
Friedel, siehe: Berthelot.
Friedel (C.), Combes (A. u. Ch.), Elektrolyse d. Weinsäuren 45.
Friedel (C. u. G.), Einw. v. Alkalien u. Alkalisilikaten auf Glimmer 17. 715.
Friedel (G.), siehe: Friedel (C.).
Friedheim (C.), Komplexe Säuren 87. 89. 788.
Friedheim (C.) u. Schmitz-Dumont (W.), Arsenvanadinss. u. ihre Salze 788.
Friedheim (C.) u. Szamatólski (M.), Phosphorvanadins. u. ihre Salze 89.
Friedrich (P.), Influenza 852.
Fromme (J.), Eukairit aus Argentinien 859.
Frosch (P.), Ursache d. amerik. Schweineseuche 957.
Frosch (P.) u. Clarenbach, Verh. des Wasserdampfes im Desinfektionsappar. 888.
Frossard (Ch. L.), Pyrenäischer Dipyr u. Couseranit 717.
Fuchs (F.), Verh. d. Phenole u. Oxyss. gg. d. Hydrosulfide d. Alkalien 872.
Fuchs (K.), Verflüssigung bei d. kritisch. Temperatur 684.
Fuchs (M.), Ein anaerober Eiterungserreger 449.

G., Wertbest. v. Eisenmennige 807.
Gabriel (S.), Synthese d. Homopiperidin- u. der Piperidins. 313. — γ-Chlorbutyronitrils. 662. — Siehe: Day (A. W.).
Gabriel (S.) u. Heymann (Th.), Darst. u. Eigensch. einiger Oxazoline 655.
Gabriel (S.) u. Jansen (R.), Chinazoline 788.
Gaffky u. Paak, Wurst- u. Fleischvergiftungen 162.
Galbraith, Best. d. Phosphors im Stahlbade bas. zugestellter Öfen 472. — Erscheinungen bei der Stahlerzeugung 862.
Gantter (F.), Darst. v. Schaumwein 776*.
Ganzenmüller (Th.), Versuchsstation für Kalkmaschinen in München 596*. — Siehe: Ulsch (K.).
Gardner (J. A.), Verbb. tertiärer Amine mit Essigs. 107.
Gartenmeister (R.), Gewinnung reiner Gallusgerbs. 31*.
Gasch (R.), Violetter Farbstoff aus Gasreinigungsmasse oder Leuchtgas 185.
Gasperini (G.), Butter als Mittel zur Übertragung v. Tuberkulose 355.
Gattermann (L.), Isomerie Stickstoff haltender organ. Substanzen 144.
Gattermann (L.) u. Hausknecht (W.),

Unterss. über den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff 4.
Gattermann (L.) und Ritschke (A.), Azoxyphenoläther 145.
Gautier (H.) u. Charpy (G.), Affinität d. Jodes im gelösten Zustande 988.
Gawalowski (A.), Best. d. spez. Gew. v. Wachsarten, Harzen und harten Fetten 502. — App. zur Sauerstoffentwickelung nach Kassner 986.
Geisenheimer (G.), Verbb. d. Phosphoriridiumchlorürs mit Arsenchlorür 204. — Iridiumphosphorbromide 331.
Genth (F. A.), Beiträge zur Mineralogie 462. 595. — Neue Mineralien v. Delaware 711.
Genth (F. A.) u. Penfield (S. L.), Lansfordit, Nesquehonit u. Pseudomorphosen v. Nesquehonit nach Lansfordit 75.
Genoresse (P.), Einw. d. Aldehyde auf Acetylaceton 7.
Gérard (E.), Eine neue Fetts. 505.
Geritsch (A. G.), Gesetz der bei d. Bildg. wss. Salzlsgg. statthabenden Kontraktion 35. 292.
Gerlach (V.), Lysol 159.
Gernez (D.), Einw. v. Äpfels. auf neutrales Na- u. K-Wolframat 229.
Gerrard (A. W.) u. Symons (W. H.), Ulexin u. Cytisin 245.
Gessard, Bacillus pyocyaneus 113.
Geyer (G.), Schiefer v. Judenburg, Neumarkt u. Obdach 770.
de Giaxa (V.), Der Cholerabacillus im Boden 519. — Desinfektion d. Wände 828.
Gibbs (W.) u. Hare (H. A.), Wrkg. konstitutionell verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 156.
Gibson (H. B.) u. Kahnweiler (C. F.), Derivv. d. Furfurakryls. 46.
Gigli (T.), siehe: Briosi (G.).
Gilbert (J. P.), Best. d. Kiesels. in Silikaten 119.
Gildemeister (E.), siehe: Bertram (J.).
Giorgis (G.), siehe: Piccini (A.).
Girard (A.), Anw. v. Kupfersalzen gg. d. Kartoffelkrankheit 116.
Giunti (M.), Einw. des Lichtes auf die Essiggärung 65.
Gladstone (J. H.) und Hibbert (W.), Sekundäre Batterien 417.
Glatzel (E.), Darst. v. Chrom 940.
Gley, Caffeïn 792.
Glücksmann (C.), Oxydation v. Ketonen vermittels Kaliumpermanganates in alk. Lsg. 579.
Gmehling (A.), Metallurgische Beiträge aus Bolivia 368°.
Godchaux (E.), siehe: Michaelis (A.).
Göttig (Ch.), Krystallisation d. Ätznatrons aus Isobutylalkohol 376.
Goldmann (F.), Mesoanthramin 752.
Goldschmidt (H.), Isomere Oxime 441. 660.
Goldschmidt (H.) u. Ernst (H. W.), o-Anisamin u. Salicylamin 654.
Goldsmith (E.), Gadolinit u. Metagadolinit 711.
Gonnard (F.), Zeolithe d. Berges Simionse 714. — Fundorte für Turnerit u. Andalusit 717.
Gooch (F. A.) u. Brooks (F. T.), Nachw. v. Jod, Brom u. Chlor in Gemischen 853.
Gooch (F. A.) und Browning (P. E.), Best. von Jod in Haloidsalzen 269. — Reduktion d. Arsens. bei d. Analyse 325.
Gooch (F. A.) u. Ensign (J. R.), Direkte Best. d. Broms in Gemischen v. Alkalibromiden u. Jodiden 853.
Gooch (F. A.) u. Mar (F. W.), Best. d. Chlors in Gemischen v. Alkalichloriden u. Jodiden 24.
Gorgeu (A.), Manganige Säure 85. 331. — Psilomelan u. Wad 712.
Gorodetzky (J.), Zur Frage d. Milchfettbest. 476.
Gouvy (A.), Best. d. Härtungstemperaturen 536°. — Darst. v. Thomasstahl 536°.
Gräbe (C.), Benzil-o-carbons. 102.
Grätz (L.), Elektrizitätsleitung fester u. geschmolzener Salze 1.
Gram (Ch.), Diuretische Wrkg. d. Theobromins 590.
de Gramont (A.), Künstl. Darst. von Boracit 322. 968.
Grancher u. Richard, Einfl. d. Bodens auf d. Krankheitserreger 160.
Grandis (V.), Einw. von Glycerin auf Eieralbumin 755. — Natur d. Krystalle im Kerne d. Leberzelle 1018.
Gredt (P.), Gichtgase 495.
Green (H. G.), Crofs (C. F.) u. Bevan (E. J.), Ein neues photographisches Verfahren 984.
Green (J. R.), Keimung d. Ricinussamen 789.
Greff (H.), Trockenschrank für konstante Temperatur 130.
Grenouillet (A.), Betol als Antiseptikum 760.
Gressly (O.) u. Nencki (M.), Konst. d. Carbonyl-o-amidophenols 578.
Griffiths (A. B.), Vergiftung einer Familie durch Muscheln 354.
Grimaldi (S.), Diamylphenylhydrazon 553.
Grimaux (E.), Homofluorescein 54.
Grimshaw (H.), Ein konstantes Luftbad 193. — Zers. d. Magnesium- u. Calciumchlorides durch d. Wärme 201.
Grittner (A.), Best. d. Zinks u. d. Stickstoffes 326.
Gröger (M.), Jodometrische Best. d. Alkalien u. Säuren 216. — Kaliumjodat als Urmafs für d. Jodometrie 324.
Grosjean (L.), α-Dithionaphtol 444. — Siehe: Jorissen (A.). — S.: Krafft (F.).
Groth (P.), Ein einfacheres Reflexionsgoniometer 535°.

Grüner (R.), Antipyrin 216.
Günther (A.) u. Tollens (B.), Best. v. Furfurol und Pentaglykosen 172. — Fucose 646.
Gürich, Die Goldlagerstätten in Deutsch-Südwestafrika 593.
Guichard, Hydrotimetrie 637.
Guillaume (Ch. E.), Theorie d. Lagg. 294.
Guillaume-Gentil (B.), Best. d. Phosphors. im Harne 893.
Guldberg (C. M.), Gesetze d. Molekularvolume u. Siedepunkte 2.
Guldberg (G.), Oleum physeteris 526.
Guntz, Silbersubfluorid 332.
Guttmann (O.), Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation 724.
Guttmann (P.), Salipyrin 832.
Guye (Ph. A.), Best. d. Molekulargewichtes beim kritischen Punkt 197. — Fluorenhydrüre 623.

Haack (K.), Arsenate u. Phosphate d. Quecksilbers 736.
Haas (B.), Indirekte Extraktbest. im Weine 798.
Haas (L.), Einrichtung zur Sammlung der bei der Bierbereitung entweichenden Kohlens. 568°.
Haber (F.), siehe: Liebermann (C.).
Hänle (O.), Honig 339.
Hagemann (G. A.), Chem. Schwingungshypothese u. thermochemische Daten 34. — Chem. Schwingungshypothese und thermochemische Daten d. Natriums 34. — Chem. Energie 35.
Hagemann (O. Ch.), Entfernung wäss. Feuchtigkeit aus Fleisch etc. 679*.
Hagen-Schow (A.), Reine Hefe und Gärung 184.
Hairs (E.), siehe: Jorissen (A.).
Halenke u. Möslinger, Weinstatistik für Deutschland 982.
Haller (A.), Synthesen mittels Cyanessigäthers 339.
Haller (A.) und Held (A.), γ-Cyanacetessigäther u. entsprechende Chlorimidäther 995.
Hamburger (H. J.), Wrkg. d. Magensaftes auf pathogene Bakterien 564. — Die isotonischen Koeffizienten u. d. roten Blutkörperchen 938.
Hammerich (H.), Einw. d. Schwefels. auf Jod-m-xylol 139.
Hammerschmidt (R.), Verallgemeinerung d. Clerget'schen Methode 276.
Hanausek (T. F.), Verfälschte Macis 1014.
Hankin (E. H.), Ein Bakterien tötendes Globulin 563.
Hansen (A.), Verflüssigung d. Gelatine durch Schimmelpilze 518.
Hansen (E. Ch.), Kreislauf v. Saccharomyces apiculatus 757.
Hantzsch (A.), Cyanaceton 46. 297. — Neue Bildungsweise von Pyrrolderivv. 50. — Diazothiazole 56. — Spaltung d. Penthamethylenringes 141. — Stereochem. Isomerie asymmetrischer Monoxime 342. — Stereochemisch-isomere Oxime d. p-Tolylphenylketons 342. 749. — Stereochemisch-isomere Oxime des Phenylthienylketons u. d. Phenylglyoxyls. 343. — Eintritt d. Halogene in d. Molekül d. Acetessigesters 429. — Stereochemie d. Stickstoffes 651. — Kondensationsprodd. aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen 651.
Hantzsch (A.) u. Werner (A.), Stereochemisch isomere Stickstoffverbb. 650.
Hare (H. A.), siehe: Gibbs (W.).
Harker (J. A.), App. für DD.-best. 897.
de la Harpe (Ch.), siehe: Reverdin (F.).
Hart (G. W.), Darst. v. H u. CO 501.
Hartig, Klassifikation d. Thonwaren 175.
Hartog (P. J.), Sulfite 200.
Hartshorn (G. T.), siehe: Jackson (C. L.).
Hartwich (C.), Orlean 399. — Schleimzellen d. Salepknollen 815.
Haupt (Th.), Vork. v. fossilen Kohlen in Toscana 288°.
Hausdörfer (A.), Diphenyl- u. Phenylnaphtylaminblau 350. — S.: Bischoff (C. A.).
Hausknecht (W.), s.: Gattermann (L.).
Hausser (J.), p-Nitro-o-toluolsulfos. 52.
Hautefeuille (P.) und Margottet (J.), Zerlegung d. Wasserdampfes 293.
Hautefeuille (P.) u. Perrey (A.), Krystallisation v. Al_2O_3 in HCl-Dämpfen 5. 900. — Beryllsilikate 330. — Silikatverbb. d. Oxyde v. Co, Zn, Mg u. Be 716. — Krystallisation d. Thon- u. Beryllerde 716.
Hazen (A.), App. zur Best. d. Ammoniaks 270.
Hazen (A.) u. Clark (H. W.), Einw. d. Temperatur auf d. Best. d. Ammoniaks nach Nefsler 269.
Head (J.) und Pouff (P.), Hin neuer Siemensofen 536°.
Heaton (C. W.) u. Vasey (S. A.), Best. v. Harnstoff 124.
Hébert (A.), Bildg. d. Ammoniaks in d. Ackererde 114.
Hecht (O.), Dialkylierte Cyanthioharnstoffe 138.
Heermann (P.), siehe: Claus (A.).
Heidenhain (H.), Kaliumditartrat als Grundlage d. Alkalimetrie 325. — Best. d. Gesamtacidität in Thonerdesalzen 607.
Heider (A.), Aspergillus nidulans 66.
Heilmann (E.), m-Xylalphtalid 1005.
Heim (M.), siehe: Freund (M.).
Heine (F.), Vergleichende Anbauversa. mit verschiedenen Kartoffelspielarten im Jahre 1889 224°.

Heinzelmann (G.), Anw. v. Flufssäure in d. Melassebrennerei 639. — Wert d. Flufssäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, neutraler und saurer schwefligsaurer Salze zur Vergärung von Dickmaischen 726.
Held (A.), siehe: Haller (A.).
Heller (J.), Harn als bakteriologischer Nährboden 956.
Hellriegel u. Herzfeld (A.), Vegetationsbedingungen d. Rübe 765.
v. Helmholtz (R.) und Richarz (F.), Einw. chem. und elektrischer Prozesse auf d. Dampfstrahl u. d. Dissociation d. Gase 290.
Hempel (W.), Verbrennungen unter hohem Drucke 117.
Henderson (G. G.), Reinigung d. künstl. Salicylsäure 237.
Hendrixson (W. S.), Dioxymaleïns. 44.
Henius (M.), siehe: Wahl (R.).
Henneberg (W.) u. Pfeiffer (Th.), Zusatz v. Eiweifsstoffen zum Beharrungsfutter 924.
Hennings (R. T.), Neue Futtermittel 258. — Fütterungsverss. mit Häringspreſskuchen für Milchkühe 535°.
Hentschel (H.), Azotometer 897.
Hentschel (W.), Diacetamid 883.
Henzey, siehe: Dubosc.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Herb (J.), siehe: Baeyer (A.).
Hergenhahn (E.), Anhäufung d. Glykogens in d. Leber u. den willkürlichen Muskeln 451.
Herles (F.), Best. d. Zuckergehaltes in Rübenschnitten 288°. — Fehlerquelle b. Polarisieren 478. — Rübenunters. 536°. — $Pb(NO_3)_2$ als neues Klärungsmittel zu Polarisationszwecken 219.
Hermann (B.), siehe: Willgerodt (C.).
Herrmann (F.), Konfiguration d. Benzol- u. Hexamethylenmoleküls 340.
Herschenz (O.), Harzer Baryte 840.
Hertz (J.), Molekulargröfse v. Schwefel, Phosphor u. Jod in Lsgg. 938.
Herz (R.), Triphenylaminderivv. 744.
Herzberg (W.), Adansoniapapier 186. — Aschengehalt verschied. Papierrohstoffe 186. — Einfl. d. Dicke auf d. Festigkeitseigenschaften v. Papier 480°.
Herzen (A.), Magenverdauung 586.
Herzfeld (A.), Verhinderung d. Inversion d. Raffineriesirupe durch Antiseptika 799. — Darst. rumartiger Prodd. 803. — Parapektins. 1000. — Siehe: Hellriegel.
Herzfeld (J.), Kunstwolle 680°.
Herzig (J.) und Zeisel (S.), Bindungswechsel bei Phenolen 622. — Erkenn. v. Diresorcin 872. — Bindungswechsel bei Phenolen 875.
Hesse (O.), Chinin, Cinchonidin u. Isomere ders. 206. — Atropamin 446. — Isocinchonin 1010.
Hesselbach, Salol 589.
Heumann (K.), Neue Synthese d. Indigos 787. 955.
Heuser (A.) u. Stöhr (C.), Methylierte Dipyridyle 881.
Heusler (F.), Trockene Zers. v. Diazoamidoverbb. 1008.
Hewelke (O.), Fluornatrium 248.
Heycock (C. T.) u. Neville (F. H.) Molekulargewichte d. Metalle in Lsgg. 330.
v. Heyden (F.), Nachf., Darst. v. Guajacolcarbons. 32*. — Trennung d. isomeren Dithiosalicylss. 616*.
Heymann (Th.), siehe: Gabriel (S.).
Hibbert (W.), siehe: Gladstone (J. H.).
Hidden (W. E.) u. Mackintosh (J. B.), Polykras 261.
Hidden (W. E.) und Penfield (S. L.), Hamlinit 73.
Hildebrandt (H.), Physiolog. Wirk. der hydrolytischen Fermente 1024. — Wirk. hydrolytischer Fermente auf Blut 1026.
Hilger (A.), Nachw. u. Best. d. Saccharins 29. — Beurteilung gemahlener Gewürze 126.
Hilger (A.) u. van der Becke (F.), Veränderung d. stickstoffhaltigen Substanzen in d. Samen d. Gerste 315.
Hillebrand (W. F.), Emmonsit 264. — Vork. v. Stickstoff in Uranpecherzen 968.
Hillebrand (W. F.) u. Dana (E. S.), Tirolit 261.
Hillyer (H. W.), Selbstregulierender Gasentwickelungsapp. 130.
Hinsberg (O.), Piazothiole u. Piaselenole II. 101. — Bild. v. Säureestern u. Säureamiden 876. — Selen 1036.
Hinsdale (S. J.), Kolorimetrische Methode zur Best. v. Tannin 478. — Best. des Morphiums im Laudanum 531.
Hirsch (R.) u. Kalckhoff (F.), Einw. aromat. Basen auf Meldola's Blau 876.
Hirschfeld (E.), Einw. d. künstl. Magensaftes auf Essigsäure- u. Milchsäuregärung 627.
v. Hirschheydt (E.), Crotonöl u. Crotonöls. 214.
Hirschsohn (E.), Prüfung d. Cassiaöles 327.
Hittcher, Mitteilungen aus d. Versuchsmolkerei Kleinhof-Tapiau 492.
Hlawaty (F.), Verarbeitung v. Petroleum 368*.
Hobein, Mikroorganismen in Unterkleidern 920.
Hockauf (J.), Die Müttrich'sche Formel 403.
Hönig (M.), Best. d. Rohfaser u. d. Stärke 275.
Hörnes (R.), Diabas v. Lebring 319.
Hoff, siehe: van t'Hoff.

Hoffmann (A.), Diuretin 589.
Hoffmann (E.), Isomere Dioxime d. Cuminils 311.
Hoffmann (F. A.), Anw. d. kohlensauren Kalkes zur Säurebest. im Magensafte 977.
Hoffmann (H. O.), Prüfung d. Zinnerze auf trockenem Wege 676. 794.
Hoffmann (Th.), siehe: Paal (C.).
Hofmann (A.), Millerit v. Texasit 20.
v. Hofmann (A. W.), Beisetzung von Branntwein zu Obstwein 921.
Hofmeister, siehe: Ellenberger.
Holde, Mafsanalytische Best. d. Säuregehaltes in Ölen 568.
Holdefleifs, Kartoffelanbauverss. im J. 1889 224°.
Hollemann (A. F.), Verbb. mit d. Gruppe $C_2N_2O_2$ 878.
Holst (G.), siehe: Otto (R.).
Homann (E.), Schlagwetterfrage 536°.
Hoogewerff (S.) u. Van Dorp (W. A.), Einw. v. Kaliumhypobromit auf Succinphenylamid 143.
Hoorn, siehe: Coster.
Horsin-Déon (P.), Kontrollapp. in der Zuckerfabrikation 536°.
Horstmann (A.), Beteiligung fester Körp. am chem. Gleichgewichte 372.
Hoskyns-Abrahall (J. L.), Ein Besuch d. Doppelspatbruches in Island 967.
Hotter (E.), Vork. v. Bor im Pflanzenreiche 816.
Howard (J. E.), Eisen u. Stahl bei höheren Temperaturen 536°.
Howell (Brückner), Verbesserte rotierende Röstöfen 536°.
Howell (E. E.), Zwei neue Meteoreisen v. Hamilton County 603.
Howitz (H.), siehe: Claus (A.).
Hucklenbroich (A.), Filtrieren mit Papierbrei 986.
Hübener, Eine Stahlquelle auf Sylt 846.
Hughes (F.), siehe: Meldola (R.).
Hugounenq (L.), Tetrachlorphenol 300. — Chlorderivv. d. Phenols u. Anisols 342.
Hulst, siehe: Van Hulst.
Hulwa (F.), Schwämmkanalisation und Wasserversorgung d. Stadt Breslau 355.
Hunt (T. S.). Valenz, Basicität, komplexe Säuren und chem. Bezeichnungsweise 196.
Hurter (F.) u. Driffield (V. C.), Photochem. Unterss. u. Best. d. Empfindlichkeit photographischer Platten 365.
Husberg (G. K.), Best. d. Fettgehaltes d. Milch 1033.
Hutchinson (A.), Redukt. v. aromatischen Amiden 914. — Siehe: Cundall (J. T.).

Iddings (J. P.) und Penfield (S. L.), Fayalit 264.
Ihl (A.), Pyrrol, ein Reagens für Aldehyde. Lepidin, ein Reagens für Holzstoff u. ätherische Öle 1028.
Immerwahr (P.), siehe: Freund (M.).
Ince (W. H.), Einw. v. Aminen auf Diketopentamethylene 55.
Inkna (G.), Condurangin 671.
Irvine (R.), siehe: Murray (J.).
Istel (E.), Induline 1009.
Itallie, siehe: Van Itallie.

Jaccard (A.), Ursprung v. Asphalt, Bitumen u. Petroleum 592.
Jackson (C. L.), Verbb. a. Bromnitrobenzolen 52.
Jackson (L. L.), siehe: Anwers (K.).
Jackson (C. L.) u. Bancroft (W. D.), Tetrabromdinitrobenzol 51.
Jackson (C. L.) u. Hartshorn (G. T.), Anilintrisulfos. 342.
Jacoby (K.), Colchicumgift 216.
Jacquemin (E.), Analyse eines Silber-Kupferminerales 711.
Jacquemin (G.), Das Bouquet der gegorenen Getränke 181. — Darst. gewisser Äther durch Gärung 396.
Jänicke, Pyoktanin 517.
Jaffé (B.), Glycerin 963. — Glycerinprüfung 1029.
de Jager (L.), Wirkungsart d. ungeformt. Fermente 246.
Jahns (E.), Alkaloide d. Arekanufs 917.
v. Jaksch (R.), Urica cidaemie 590. — Salzsäuresekretion d. verdauenden Magens 886.
Jalowetz (E.), Best. d. freien, d. halb gebund. u. gebund. Kohlens. im W. 636.
Jannasch (P.), Best. d. Schwefels in unorgan. Sulfiden 78.
Jannettaz (E.), Zahntürkis 715. — Dioptas 717.
Janowski (Th.), Biologie d. Typhusbacillen 519.
Jansen (R.), siehe: Gabriel (S.).
Jassoy (A.), Ostruthin 819.
Jean (F.), Vegetabil. Butter 1011.
Jessen (F.), siehe: Lehmann (K. B.).
Jodlbauer (M.) u. Lintner sen. (C.), Die Bierbrauerei, mit Berücksichtigung ihrer Verhältnisse in d. letzten Jahren 368°.
Jörgensen (A.), Behandl. d. Würze mittels d. Zentrifuge 184.
Jörgensen (S. M.), Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 543.
Johanny (G.), Einw. v. Blaus. auf ungesättigte Aldehyde 868.
v. John (C.), Moldavit 767.
v. John (C.) u. v. Foullon (H. B.), Trinkquellen v. Luhatschowitz 772.
John (O.), Einw. organ. Säuren auf die Stärkeumwandl. durch d. Speichel 1022.
Jolles (A.), Chem. Nachw. d. Glykosurie 609. — Nachw. v. Gallenbestandteilen

im Harn 610. — Eine neue Eiweifsprobe 611. — Nachw. geringer Eiweifsmengen in Bakterienharnen 611.
Jolles (A.), u. Wallenstein (F.), Ursache des Irisierens v. Tafelglas 175.
Jolles (St.), Krystallogr. Abbildungsmethoden 536°.
Joly (A.), Doppelchloride u. Atomgew. des Ir 85.
Jones (C. H.), Anw. u. Best. d. Wasserstoffsuperoxydes 1027. — Siehe: Morse (H. N.).
Jorissen (A.), Nachw. d. Borsäure in Nahrungsmitteln 606.
Jorissen (A.) u. Grosjean (L.), Solanidin 788.
Jorissen (A.) u. Hairs (E.), Vork. von Vanillin in d. Gewürznelken u. im Nelkenöle 828.
Joulie, Bildung und Konserv. d. Düngers 453.
Judd (J. W.), Bezüge zw. Gleitflächen u. Lösungsflächen am Augit 968.
v. Jüptner (H.), Metalldurchschnittsproben 288°.
Jürgensen (Ch.), Fälschungen in Dänemark 890.
Juillard (P.), Molekulargewichtsbest. mittels Phenol 574. — Türkischrotöl 689.
Jukna (G), siehe: Inkna.
Jumeau (P. L.), Verfälschung d. Leders durch Glykose 935.
Jumelle (H.), Assimilation d. Bäume mit roten Blättern 789. — Einfl. d. Anaesthetika auf d. Assimilation u. Transpiration 960.
Jungers (J. P.), Melk- u. Milchsterilisierapparat 71.
Jungmann, α-Äthyl-β-p-dimethylchinolino-carbonsäure 446.
Jurisch (K. W.), Verunreinigung d. Gewässer 160.

Kabrhel (G.), Einw. d. künstl. Magensaftes auf pathogene Mikroorganismen 66.
Kahnweiler (C. F.), siehe: Gibson (H. B.).
Kalckhoff (F.) siehe: Hirsch (R.).
v. Kalecsinski (A.), Ventilspritzflasche 900.
Kalmann (W.), Wasserpräparation nach Bérenger u. Stingl 503.
Kara-Stojanow (C.), Alkaloide d. Delphinium Staphis agriae 625.
Karastojanaw (Ch.), siehe: Naïdénovitch (A. J.).
Karlinsky (J.), Verh. d. Typhusbacillus im Trinkw. 252. — Tenacität d. Choleravibrionen 450.
Kassner (G.), Darst. v. Sauerstoff 539. — Best. d. Superoxyde d. alkalischen Erden 675. — Solaninbildung in Kartoffeln 790. — Anw. d. bleisauren Kalkes 933.
Kast (H.) u. Künkler (A.), Ägyptisches Erdöl 932.
Katzenstein (G.), siehe Zuntz (N.).
Kauder (E.), Seltene Opiumbasen 624.
Kayser (R.), Unters. und Beurteilung saccharinhaltiger Nahrungs- u. Genufsmittel 16. — Wachsunterss. 126. — Darst. von mit Silber belegten Spiegeln 726. — Zus. gallisierter Weine 726. — Schädlichkeit d. Zinns bei Konserven 828.
Keep (W. J.), Aluminium im Giefsereibetriebe 328°. — Alluminium im carburierten Eisen 496.
Keep (W. J.), Mabery und Vorce (D.) Einfl. d. Aluminiums auf Gufseisen 726.
Kegel (O.) siehe: Zincke (Th.).
Kehrmann (F.) Konst. d. Eurhodine, Induline u. verwandter Farbstoffe 385. — Einfl. d. Raumerfüllung auf den chem. Prozefs 483.
Kehrmann (F.) u. Messinger (J.), Einw. von alkalischem Hydroxylamin auf Nitrosophenole 784.
Kellner (O.), Miso 210. — Zus. und Verdaulichkeit des Reisstrohes 257. — Verluste an Stickstoff bei d. Bereitung des Sauerfutters 504°.
Kellner (O.), Kozai (J.), Mori (J.) und Nagoaka (N.), Stickstoffdünger 192°.
Kellner (O.) u. Sowano (J.), Bereitung d. Sauerfutters 257.
Kemp (D. S.), Unterss. d. Betelblätteröles 62.
Kemp (J. F.), Die bei Port Henry, New-York, vorkommenden Mineralien 263.
Kenngott (A.), Byrophysalith von Finbo 843.
Kernbaum (A.), siehe: Walden (P.).
Kerp (W.) siehe: Anschütz (R.).
Kerry (R.) und Fränkel (S.), Einw. d. Bacillen d. malignen Ödems auf Kohlehydrate 629.
Kertész (A.), Diaminschwarz auf Baumwolle 806.
Kiebel (A.), Biegungsverss. an Kreisplatten v. Baryt 769.
Kiliani (H.), Zus. d. Digitonins 109.
Kimball (J. P.), Eisenerzlager am Hudson 464.
Kinch (E.), Düngungsverss. mit Gerste 192°. — Düngungsverss. mit schwedischen Rüben 192°.
King (F. H.), Bewegung des Wassers im Boden 762.
Kipping (F. St.), Einw. v. Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren 91. — Wrkg. v. Phosphorsäureanhydrid auf Fettss. 545.
Kipping (F. St.) und Makenzie (J. E.), αα'-Dimethyl-αα'-diacetylpentan 546.
Kirchner, Milchbildung 71. — Milch-

sekretion einzelner Kühe v. verschiedenen Schlägen 790.
Kirchner (M.), Einw. d. Chloroforms auf d. Bakterien 398.
Kistiakowsky (W.), Die wss. Lsgg. v. Doppelsalzen 686.
Kitasato (S.) und Weyl (Th.), Bacillus Tetani 396. — Anaëroben 820.
Kitschelt (M.) siehe: Bamberger (E.).
Kjellberg, Das Martinwerk Diósgyör in Ungarn 328°.
Klason (P.), Senfölessigsäure und Thiohydantoïn 344.
Klauber (A.), Xylylhydrazin 580.
Klein Äthiologie d. Diphterie 960.
Klein (C.), Krystallographisch-optische Unterss., vorgenommen an Rhodizit, Jeremejewit, Analcim, Chabasit und Phakolit 717.
Klein (J.), Fettbest. in der Milch 893. — Milchfettbest. 894.
Klein (O.), α-Pikolylfurylalkin und α-Pipekolylfurylalkin 700.
Klemp (G.), Wertbest. d. Zinkstaubes 271. — Best. des metallischen Al im käufl. Al 606.
Kliche (Th.), Angebliche Oxysulfurete d. Kupfers 376.
Klien, Übergang von Nahrungsfett in d. Milch 117.
Klobbie (E. A.), Wrkg. der salpetrigen Säure auf d. stickstoffhaltigen Körper 946.
Klüss (H.) siehe: Fock (A.).
Klug (F.), Verdauungsprod. d. Leims 318.
Knebel (W.), Abkömmlinge d. Salols 434.
Knietsch (R.), Eigenschaften d. fl. Chlors 809.
Knövenagel (E.), Darst. trockener Diazosalze 878.
Knorr (R.), Verschlechterung der Luft durch Gasheizapp. 490.
Knott (C. G.) und Smith (C. M.), Die Eruption d. Bandai-san 465.
Kobbe (F.), Diffusionsvermögen d. Kohlensäure in Bezug auf Kautschuk 617.
Kobbé (K.) siehe: Seubert (K.).
Kobert, Keratin 158.
Kobler (G.), Codeïn als Narkotikum 666.
Koch (E.), Dibrom- u. Dichlorxylole 481.
Köchlin-Baumgartner (H.), Bleichen v. Baumwolle, Wolle u. Tussaseide mit Wasserstoffsuperoxyd 863.
Köhler (O.), Chem. Kenntnis d. Myrrhe 62. — Best. der Aschenbestandteile einiger Elutionsprodd. 637.
König, Verss. über das Pasteurisieren d. Milch 962.
König (E.), siehe: Behrend (R.).
König (G.), siehe: Krafft (F.).
König (G. A.), Desaulesit und Tephrowillemit 711.
König (J.), Ätherexplosionen 230. — Unterss. v. Preßfutter 535°. — Was ist Knochenmehl? 761. — Sauer- u. Preßfutter 766.
Königs (W.), Bildg. v. Lepidinderivv. aus Chinen u. Cinchen 753. — Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen 956. — Siehe: Busch (A.).
Köster (F.), Städtische Klärbeckenanlage zu Frankfurt a. M. 595°.
Kohlmann (B), Keimgehalt der sterilisierten Milch d. Handels 669.
Kolb (A.), siehe: Städel (W.).
de Koninck (L. L.), Best. u. Trennung d. Eisens v. Mangan u. Aluminium 473.
de Koninck (L. L.) u. Nihoul (A.), Jodometrische Best. d. Nitrate u. Chlorate 530.
Konowalow (D. P.), Allgemeines Gesetz d. Kontraktion bei d. Bildg. v. Lsgg. 292.
Koppmayer (M. H.), Vorrichtungen zum Schutze d. Puddlers gg. d. Ofenhitze 536°.
Korkunoff (A. P.), Intestinale Infektion 398.
Kornauth (C.), Künstl. Kaffeebohnen 165. — Unters. d. Kaffees u. d. Kaffeesurrogate 221.
Korschinsky (S.), Bodenarten in Kasan, Samara, Ufa, Perm u. Wjatka 192°.
Kosmann (B.), Fortschritte in d. Aluminiumfabrikation 178. 496. — Nickelerze v. Frankenstein in Schlesien 320.
Kossel (A.) u. Obermüller (K.), Verseifung d. Fettsäureäther 880.
Kottmayer (G.), Nachw. d. Essigsäureesters im Antifebrin u. Exalgin 218. — Unterscheidung v. Antifebrin, Exalgin, Methacetin u. Phenacetin 1030.
Kowalkowsky (K. P.), Ozon als Desinfiziens 958.
Kozai (J.), Unpräparierte grüne u. rote Theeblätter 1013. — Siehe: Kellner (O.).
Krabbe (G.), Diastaseferment 395.
Krämer (G.) u. Spilker (A.), Styrolverbb. d. Benzolkohlenwasserstoffe 1009.
Krafft (F.), Dibenzamid 389. — Myristinaldehyd 429. — Dinaphtylsulfide u. Dinaphtylsulfone 444. — Synthesen mit Natriumurethan 650. — Asymmetrisches Stickstoffatom 651.
Krafft (F.) u. Bourgeois (E.), Sulfide d. Naphtalins 880.
Krafft (F.) u. Grosjean (L.), Derivv. d. d. Hexadecylenbromids, $C_{16}H_{32}Br_2$ 427.
Krafft (F.) und König (G.), Tricyanide 442.
Kramer (E.), Das Umschlagen d. Weines 180.
Krause (A.), Diamant 330.
Krause (A.) u. Meyer (V.), DD.-best. 373.
Krauß (K.), Papaverolins. 918.
Kraut (K.), Bildg. v. Glykokoll aus Monochloressigs. 646.
Krecke (F.), siehe: Paal (C.).
Kretzschmar (M.), Best. d. Thonerde im

Betriebe 675. — Bereitung billigen Dauerlabs 756.
Kreusler (U.), Assimilation u. Atmung d. Pflanzen 584.
Krey, Mineralöl u. Paraffinfabriken d. Riebeck'schen Montanwerke b. Halle 640°.
Kronberg (H.), Neue Süfsstoffe 918.
Kroupa (G.), Der verbesserte Howell'sche Röstofen 288°. — Davis-Colby'scher Schachtofen mit Gasfeuerung 536°.
Krüger (M.), Betaïne v. Pyridinbasen 665.
Krüger (R.), Käsige Butter 112. — Vork. pyogener Kokken in Milch 396.
Krüfs (G.) u. Moraht (H.), Beryllium 784. 989. — Reaktion zwischen Ferrisalzen u. löslichen Rhodaniden 989.
Krüfs (G.) u. Ohnmais (K.), Vanadinsulfosalze 788.
Krummacher (O.), Einfl. d. Muskelarbeit auf d. Eiweifszersetzung bei gleicher Nahrung 587.
Kühn (B.) u. Landau (N.), β-Dinaphtylharnstoffchlorid u. β-Tetranaphtylharnstoff 344.
Kühn (B.) u. Liebert (M.), Darst. von Phenylcyanat 57.
Kühn (B.) u. Säger (O.), Best. d. Arsens 270.
Kühne (H.), Unters. von Sputum auf Tuberkelbacillen 565.
Kühne (W.), Kiesels. als Nährboden für Organismen 251.
Külz (E.), Glykogenbildg. im künstlich durchbluteten Muskel 451. — Vork. einer linksdrehenden, wahren Zuckerart im Harne 451.
Külz (E.) u. Wright (A. E.), Wrkgg. d. Phlorhizins, resp. Phloretins 452.
Künkler (A.), siehe: Kast (H.).
Küster (F. W.), Einschränkung d. Raoult'schen Gesetzes 198. — S.: Zincke (Th.).
Kuh (F.), siehe: Freund (M.).
v. Kuhlberg (A.), siehe: Bischoff (C. A.).
Kulisch (P.), Chem. Unterscheidung von Obst- u. Traubenweinen 532.
Kumagawa (M.), siehe: Salkowski (E.).
Kunz (G. F.), Neue amerikanische Meteorite 848.
Kupelwieser (F.), Kohlenstoff im Hochofengestelle 328°. — Studien über d. Martinprozefs 328°.
Kym (O.), β-Dinaphtylharnstoffchlorid 101. — Thioderivv. einiger aromatischer Amine 652.
Kyritz (G. M.), Säurederivv. d. o-Amidochinolins 392.

La Biche, Färbung d. Äpfelweines u. d. Butter 164.
Lachaud (M.) u. Lepierre (C.), Neue Doppelchromate 6.
Lacroix (A.), Zeolithe der Gneifse von Cambo 18. — Kontakterscheinungen d. Eläolithsyenites v. Pouzac 18. — Hypersthenandesite v. Guadeloupe 321. — Pyroxen 465. — Krystallform d. Karphosiderits 711. — Krokydoliths 711. — Titanolivin 712. — Ursprung d. Zirkons u. Korunds 714. — Diaspor führendes Gestein im Departement Haute-Loire 770.
Ladenburg (A.), Umwandl. v. Tropidin in Tropin 313. — Konst. d. Pyridins u. d. Benzols 699.
Ladenburg (A.) und Sieber (J.), Trimethylenimin u. eine neue Synthese d. β-Pikoline 702.
Lainer (A.), Salzsaures Hydroxylamin u. Wiedergewinnung d. Silbers aus photographischen Rückständen 284. 363. — Wasserfreies Goldchloridkalium 331.
Lampert & Co., Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien 279.
Landau (N.), siehe: Kühn (B.).
Landsberg (L.), Ersatz d. Amidogruppe durch d. Sulfosäuregruppe 55.
Langbein (G.), Gülcher's Thermosäule 685.
Langbein (H.), siehe: Stohmann (F.).
Lange, siehe: Pick.
Langer (C.), siehe: Mond (L.).
Langhenhove, siehe: Van Langhenhove.
Langkopf (O.), Eisenalbuminat u. Eisenpeptonat, sowie Nachw. d. Peptons im Eisenpeptonat 121. — Verh. d. Trichloressigs. gg. Natriumcarbonat 831. — Trichloressigs. 964.
Langley (J. W.), Internationale Vereinbarungen für d. Unters. von Eisen u. Stahl 976.
Laquerriere, siehe: Apostoli.
Laske (K.), Ungar. Metallhütte 288°.
Lasne (H.), Apatit 465.
Laspeyres (H.), Glimmer u. Klinochlor 74.
Laspeyres (H.), Busz (K.) u. Bruhns (W.), Mitteilungen aus d. mineralogischen Museum d. Universität Bonn 711.
Latchinoff (D.), Gewinnung v. Wasserstoff u. Sauerstoff auf elektrolytischem Wege 640°.
de Launay, Schwefelkieslagerstätte 536°. — Kupferindustrie Huelva's 536°.
Laurent (E.), Bedeutung d. Nitrate in d. Brauerei 534.
Laurie (A. P.), Widerstand v. Ölen u. Harzen gg. d. Eindringen v. Feuchtigkeit 503.
Laves (E.), Oxydation d. Trithioameisensäureesters 101.
Laycock (W. F.), Isophoron 382.
Le Bel (J. A.), Gleichgewichtsbedingungen d. gesättigten Kohlenstoffverbb. 198.
Le Blanc (M.), Amalgame 3.
Le Chatelier (H.), Hadfield's Mangan- 328°. — Ausdehnung d. Kiesels. 404. — Elektrischer Widerstand d. Metalle 685. — Ausdehnung d. Quarzes 712. — Zir-

kularpolarisation des Quarzes 718. — Siehe: Mallard (E.).
Leclerc (A.), Unters. u. Best. d. Stärke 124.
Lecoq de Boisbaudran, Gadolinerde 687. — Äquivalent d. Gadolinerde 735. — Äquivalent d. Terbinerden 811.
Ledebur (A.), Phosphorgehalt d. schmiedbaren Eisens 828*. — Eigenschaften d. Gufseisens 536*.
Lederer (L.), β-Brompropionaldehyd u. β-Brompropions. 740. — Neue Synthese d. Indigos 750.
Leduc (A.), Dichte d. Stickstoffes u. d. Sauerstoffes 421.
Léfaki (A.) u. Apéry (P.), Fälschungen in d. Türkei 164.
Lefèvre (C.), Einw. alkalischer Arseniate auf Sesquioxyde 329.
Lefranc (A.) u. (L.) u. Vivien (A.), Fluorscheidung 929.
Lèger (E.), Verbb. des Kamphers mit Phenolen u. Phenolderivv. 346.
Lehmann (F.) u. Vogel (J. H.), Verdaulichkeit v. Wiesenheu, Bohnenschrot, Gerstenschrot u. Reisfuttermehl 922. — Mastverss. mit Wiesenheu, Reisfuttermehl u. Steckrüben 923.
Lehmann (J.), Verbacken von ausgewachsenem Roggen zu Brot 1014.
Lehmann (K. B.), Pilztötende Wirkg. d. frischen Harnes d. gesunden Menschen 65.
Lehmann (K. B.) u. Jessen (F.), Giftigkeit d. Exspirationsluft 14.
Lehmann (O.), Struktur krystallinischer Fll. 34. — Tropfbar flüssige Krystalle 370.
Leicester (J.), Einw. v. Chinonen auf o-Diamine u. o-Nitranilin 654.
Leidié (E.), Rhodiumdoppelnitrite 332.
Leigh (H. H.), Fabrikation wasserfreier Bariumoxyde 495.
Lellmann (E.), Coniceïne 353. 1009.
Lellmann (E.) u. Boye (H.), Bildg. v. Farbstoffen aus Tetrahydrochinolin 107. — Umsetzung einer Diazosalzgruppe mit einem Phenolreste 309.
Lellmann (E.) u. Büttner (M.), Einige Piperidinbasen 109. — β-Methylpiperidinbasen 110.
Lellmann (E.) und Mack (F.), Dinitrodimethylamidodiphenylamin 693.
Lellmann (E.) u. Pekrun (H.), Benzylderivv. d. Piperidins, Tetrahydrochinolins u. Pyridins 787.
Lenze (F.), siehe: Freund (M.).
Leonhardt (A.) & Co., Darst. eines gelben Acridinfarbstoffes 864*.
Lepierre (C.), siehe: Lachaud (M.).
Lépine (R.) u. Barral, Zuckerzersetzendes Ferment im Blute u. im Chylus 248.
Leppmann (A.), siehe: Ehrlich (P.).
Lepsius (B.), Einw. d. elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper 131. 194. — Ein Vorlesungsvers. zur Demonstration d. Valenz 195. — Reinigung d. Sielw. im Frankfurter Klärbecken 961.
Le Roy (G. A.), Darst. v. Alkalinitriten 329. — Darst. der alkalischen Nitrite 422. — Volumetrische Analyse d. Chlorschwefels 1027.
Le Royer (A.), siehe: Duparc (L.).
Lespieau (R.), Raoult's Ebullioskop 370.
Letellier (A.), Purpur 523.
Leubuscher (G.), Einfl. v. Verdauungssekreten auf Bakterien 820.
Leuchs (K.), siehe: Behrend (R.).
Levi (L. E.), Biophen 949.
Lévy (L.), Einw. v. Titanchlorid auf Metalle 333.
Lewith (S.), Ursache d. Widerstandsfähigkeit d. Sporen gg. hohe Temperaturen 760.
Lewkowitsch (J.), Benedikt's Acetylzahlen 171. — Best. d. Glycerins im Rohglycerin 171. — Glycerin 832. — Analyse d. Fette 855.
Leybold (W.), Techn. Gasanalyse 77. 529. — Cyan in d. Gasfabrikation 500. — Cyanbest. im Leuchtgase 531.
Liebermann (C.), Iso- und Allosimmts. 663. — Oxydation v. Ecgonin 665. — Truxillss. 749.
Liebermann (C.) und Haber (F.), Didioxymethylenindigo 102.
Liebert (M.), siehe: Kühn (B.).
Liebert (O.), Darst. v. Nitroglycerin 416*.
Liebetrau (E.), Der untere Muschelkalk bei Jena 601.
Liebreich (O.), Lanolin u. Nachw. der Cholesterinfette beim Menschen 149. 790. — Toter Raum bei chem. Rkk. 298.
Liebscher, siehe: Schuster.
Lighting (J. G.), Selbstentzündung der Steinkohlen 416*.
Lindet (L.), Furfurol in d. käuflichen Alkoholen 498.
Lindley (W. H.), Nutzbarmachung des Flufswassers für Wasserversorgungen 67.
Lindner (P.), Jörgensen's Aufsatz über Sarcina 885.
Lindsay (J. B.), siehe: Weld (F.).
Lindström (J.), Best. d. Fettgehaltes d. Milch 1033.
Ling (A. R.), Raffinose, Melitose oder Melitriose 339.
Link (A.), Gehalt d. reinen Schwefels. an Stickoxydverbb. 963.
Lintner (C. J.), Einw. v. Kaliumpermanganat auf Stärke 690. — Stickstofffreie Extraktstoffe in der Gerste, resp. im Malze u. Biere 804.
Lintner sen. (C.), s. Jodlbauer (M.).
Lipkowski (St.), Einw. v. Anilin auf weifs gebleichte Baumwolle 805.
v. Lippmann (E. O.), Wie hat sich in dieser Campagne das Pellet'sche Wasserdigestionsverfahren bewährt? 125.

List (E.), Rechtsdrehende Weine 182.
Liweh (Th.), Chem.-krystallographische Unterss. 379.
Lochert (H.), Muscarin 207.
Löffler (F.), Beizung und Färbung der Geifseln bei den Bakterien 398.
Löhr (R.), siehe: Baeyer (A.).
Lösekann (G.), Formaldehyd 814.
Löw (O.), Bild. v. Salpetrigs. u. Ammoniak aus freiem Stickstoff 82. — Katalytische Spaltung d. salpetrigs. Ammoniaks 900. — Katalyt. Reduktion d. Sulfogruppe 944.
Löwe (E.), Konst. d. Dinitro-β-naphtols 752.
Löwenherz (R.), Molekularrefraktion d. Nitrate 573.
Löwenmeyer (M.), Codeïn 666.
Loison, Nachw. v. Terpin im Harne 121.
de Lom de Berg (E.), Darst. v. Pikrins. aus rohen Phenolen 223*.
Looff (G.), Morphinbest. 1084.
Lubbe (A.), Aconitinforschung 148.
Lucchesi (A.), siehe: Antony (U.).
Ludwig (E.), Der Preblauer Säuerling 75. — Mineralquellen Bosniens 468. 846.
Ludwig (E.) u. Mauthner (J.), Vork. v. Arsen in Friedhofserden 858.
Ludwig (E.) u. Zillner (E.), Lokalisat. d. Quecksilbers im tier. Organismus nach Vergiftungen mit Ätzsublimat 591.
Lüdecke (O.), Datolith 840.
Lüdeking (C.), Analyse d. Barytgruppe 975.
Lüdtke (F.), Eine verbesserte Gasheizschlange 897.
Lüpke (R.), Darst. v. Phosphorwasserstoff 642.
Lürmann (F. W.), Fabrikation von Schlackencement 536°.
Lundström (C. H.), siehe: Sjögren (A.).
Lunge (G.), Volumetrische Best. d. Thonerde 27. — Reinigung der Schwefels. f. d. Kjeldahl'sche Methode 530. — Analytische Methoden für d. Schwefels.- u. Sodafabrikation 851.
Lusini (V.), Physiologische Wirk. d. Sulfaldehyds 155. — Physiologische Wirk. d. Thialdins 588.
Lustig (A.), Ein roter Bacillus im Flufswasser 449.
Lux (F.), Der Langen-Lux'sche einschenkl. Druckmesser 480*.
Lyons (R. E.), siehe: Van Nüys (T. C.).

M., Methylal als Extraktionsmittel 963.
Mabery, siehe: Keep (J.).
Macfadyen, siehe: Brunton (L.).
Mac Ghie (Th. B.) u. Clark (J.), Transvaalit 265.
Mac Gregor (J. C.), Veränderungen d. Dichte mit d. Konz. wss. Salzlsgg. 939.
Mach (E.), Gründüngung in Weingärten 965.
Mach (E.) u. Portele (K.), Nachw. und Best. v. Milch- u. Butters. in Weinen 327. — Schwere Verdaulichk. und Zus. d. Preifselbeersaftes 633.
Mack (F.), siehe: Lellmann (E.).
Mackintosh (J. B.), siehe: Hidden (W. E.).
Mac Mahon (C. A.), Pseudojade aus Afghanistan 967.
Macnair (D. S.), Derivv. des Furoins u. Furils 881.
Mac Roberts (G.), Sprenggelatine und andere Explosivstoffe 286.
Mader (W.), Honigsorten 233.
Märcker (M.), Der Phosphorsäurehaushalt der Zuckerrübenwirtschaften 116. 253. 454. 455. — Wert der Fluorwasserstoffsäure u. der Fluorverbb. als Antiseptica in d. Praxis 498.
Märcker (O.), Bereitung von Jodoformgaze 525.
Magnanini (G.), Verh. d. Mannits gegen Bors. 90. — Elektr. Leitfähigk. wss. Borsäurelsgg. bei Ggw. v. Mannit 90. — Verh. d. Mannits gegen Bors. 380. — Elektr. Leitfähigk. wss. Borsäurelsgg. b. Ggw. v. Dulcit 545. — Elektr. Leitfähigk. wss. Borsäurelsgg. in Ggw. mehrwert. Alkohole 684. — Einfl. d. Bors. auf d. elektr. Leitfähigk. wss. Lsgg. v. Weins. 685.
Makenzie (J. E.), siehe: Kipping (F. St.).
Malbot (H.), Diisobutylaminäthyloxalat 619. — Wirk. v. Isopropyljodid a. wss. Ammoniak 782. — Darst. d. Monoisobutylamins 869.
Malbot (H.) u. (A.), Bild. d. Isopropylamine 997.
Mallard (E.), Tridymit u. Christobalit 18. — Spaltungsrichtungen d. Quarzes 712. — Lussatit 713. — Melanophlogit 717. — Tridymit u. Christobalith 835.
Mallard (E.) u. Le Chatelier (H.), Doppelbrechung v. Quarz, Schwerspat u. Disthen 713.
Mallet (J. W.), Vork. v. Silber in vulkanischer Asche 319.
Maly (R.), Umwandlung v. Thioharnstoff in Harnstoff 577.
Manasse (P.), Lecithin u. Cholesterin d. roten Blutkörperchen 10.
Mandel (J. A.), siehe: Friedburg (L. H.).
Manfredi (L.) u. Serafini (A.), Milzbrand- u. Cholerabacillen in reinem Quarz- u. reinem Marmorboden 448.
Mangin (L.), Farbenreaktionen u. Bestandteile d. Zellmembranen 475. — Callose 577.
Manseau (A.), Gegenw. v. Antipyrin in eiweifshaltigem Harne 174.

Mansfeld (M.), Unters. v. Kakaopräparaten 280. — Nahrungsmittelunterss. 358. — Fälschungen in Österreich 889. 1015.
Manstetten (L.), Gerbstoffe in eisernen Gefäßen 494.
Maquenne, Neue Derivv. d. β-Pyrazols 337.
Mar (F. W.), Perowskit 970. — siehe: Gooch (F. A.).
Mareck (F.), Trinkw. v. Krems 355.
Marfori (P.), Chem. u. physiol. Unters. über das Guajakol 155. — Substitutionsprod. d. Guajakols 816.
Margottet (J.), siehe: Hautefeuille (P.).
Marguerite-Delacharlonny (P.), Neutrales Aluminiumsulfat 422. — Siehe: Boiret.
Mariani (G.), Safranfälschungen u. Safransurrogate 634.
Marie (Th.), Oxydation d. Cerotins. 505. 740. — Darst. d. Cerotins. 812.
Markownikow (B.), Dihydrothenardit 840.
Markownikow (W.), Tetramethylendicarbons. 232. — Unters. aus d. Reihe d. Naphtane od. Polymethylene 242.
Marsh (J. E.), Neuer Monobromcampher 664.
Marshall (J.), Transfusion v. Mischung. defibrinierten Blutes u. Kochsalzlsg. 1020.
Marshall (T. R.) u. Perkin jr. (W. H.), Acetyltrimethylencarbons. 740.
Martelli (D.), Weinanalyse in Italien 29.
Martens (A.), Best. d. Kältepunktes u. d. Flammenpunktes v. Schmierölen 480°.
Martenson (J.), Pepton Denayer's 213.
Martin (S.), Prod. d. Stoffwechsels v. Bacillus anthracis 520.
Martin (S.) u. Williams (D.), Einfl. d. Galle auf d. Pankreasverdauung 587.
Marx, Überwachung d. Verkehrs mit Milch 490.
Massart (J.), Anpassung d. Organismen gegenüber d. Konzentration d. Salzlsg. 315.
Massol (G.), Lithiummalonate 421. — Silbermalonat 421.
Mathias (E.), Verdampfungswärme der verflüss. Gase 684. — Bildungswärme d. Harns. 96. — Siehe: Berthelot.
Matthes (P.), Azoderivv. sekundärer β-Naphtylamine 58.
Matzdorff (A.), α-Pikolyläthylalkkin u. einige seiner Derivv. 701.
Maumené (E. J.), Darst. d. Stickstoffhydrins HN. 422. — Best. d. f. Schaumweine nötigen Zuckermenge 499.
Mauthner (J.), siehe: Ludwig (E.).
Mauthner (J.) u. Suida (W.), Darst. v. Glykokoll 869.
Maxwell (W.), Lösliche Kohlehydrate in d. Leguminosensamen 9.
Mayer (A.), Tabakdüngungsvers. 763. — Verbrennlichkeit d. Tabaks 764. — Bodenanalyse 891.
Mayrhofer, Weinstatistik für Deutschland 982.
Mayrhofer (J.), Schnelle Best. d. Bleies in Zinnlegierungen 27.
Mazure, siehe: Coster.
Mazzara (G.), Konst. v. Thymochinon- u. Carvacrolderivv. 58. — Oxythymochinon 99. — Konst. d. Derivv. d. Thymols u. Carvacrols 549. — Oxythymochinon 550. — Konst. d. Thymochinon- u. β-Oxythymochinonderivv. 620.
Mazzetti (C.), Physiologische Wrkg. d. Carbothialdins 588.
Mazzotto (D.), Kryohydrate d. Salzgemische 779.
Medicus, Salicylsäurenachweis im Weine 28. — Weinstatistik für Deutschland 983.
Meissner (K.), Neue Form d. Bunsenbrenners 730.
Meldola (R.) u. Hughes (F.), Ein drittes Naphtochinon 147. 245. — Einw. v. Salpeters. auf Dibrom- α-naphtol 664.
Meldola (R.) u. Streatfeild (F. W.), Normale u. gemischte Diazoamide 656.
Mellin (E.), Triphenylbenzol 745.
Melville (W. H.), Metacinnabarit 836.
Menschutkin (N.), Affinitätskoeffizienten d. Alkylhaloide u. d. organischen Amine 293. — Affinitätskoeffizienten d. Alkylhaloide u. d. Amine 573.
Menschutkin (N.) u. Wassilieff (M.), Affinitätskoeffizienten der aliphatischen Alkyljodide u. Bromide 293.
Mercalli (G.), Petrographisch-geologische Beobachtungen an d. Vulkanen v. Cimini 845.
Merck (E.), Zwei neue Antiseptica 158. — Pyoktanin 158.
Mercklin (H.), siehe: Schwartz (Y.).
Messinger (J.), Kohlenstoffbest. organ. Substanzen auf nassem Wege 774. — Siehe: Kehrmann (F.).
Messinger (J.) und Pickersgill (N.), Reduktionsprodd. jodierter Phenole 652.
Messinger (J.) u. Vortmann (G.), Maßanalytische Best. d. Phenole 678.
Meunier (J.), Umwandlung v. Glykose in Sorbit 299.
Meunier (St.), Mineralwässer v. Malaisie 323. — Meteorit v. Jelika 772.
v. Meyer (E.), Bensoylderivv. d. Acetonitrils 513. — Fehlerquelle bei Schwefelsäurebest. 529.
Meyer (G.), Aus d. analytischen Praxis 775.
Meyer (H. u. W.), Unterss. über d. Klebergehalt u. d. Backfähigkeit verschiedener Weizensorten 1014.
Meyer (J.), siehe: Fischer (E.).
Meyer (R.), Oxydation v. Chinolinderivv. 445.

Meyer (V.), Molekulargewicht d. Desaurine 102. — Siehe: Auwers (K.). — Siehe: Krause (A.).
Michaelis (A.), Thiophenylmethylpyrazolon 656. — Darst. von Acetyläthylenphenylhydrazin und Äthylenphenylhydrazinbernsteinsäure 864*.
Michaelis (A.) und Godchaux (E.), Einw. v. Thionylchlorid auf sekundäre aromatische Amine 876.
Michaelis (A.) und Rabinerson (J.), Aromatische Quecksilberverbb. 439.
Michaelis (A.) u. Schenk (A.), Einw. v. Phosphorchlorür auf tertiäre aromat. Amine 1006.
Michel (L.), Mineralien v. les Malines 595. — Natriumuranat 688. — Krystalle d. Mennige und d. Bleisuperoxyds 688. — Künstl. Darst. d. Kupferlasur u. d. Gerhardtit 714. — Optische Eigenschaften d. künstl. Eisenglanzes 717.
Michel-Lévy (A.), Olivinmikrolithen in Andesiten 18.
Michel-Lévy und Munier-Chalmas, Formen krystallisierter Kieselsäure 593.
Miers (H. A.), Stephanit 408. — Index d. mineralogischen und petrographischen Aufsätze 1887 966. — Sanguinit 967.
Migula (M.), Artzahl d. Bakterien bei d. Beurteilung d. Trinkwassers 758.
Mihájlovits (N.), Färbung und Aufbewahrung d. roten Blutzellen 773.
Milch (L.), Diabasschiefer d. Taunus 20.
v. Milkowski (Z.), Unters. v. Brauerpech 980.
Millard (J.) u. Stark (A. C.) Antipyrin u. sein Verhalten zu anderen Arzneimitteln 288°.
v. Miller (W.), Oxydation v. Chinolinderivv. 444.
v. Miller (W.) u. Rohde, Zur Synthese v. Indenderivv. 311. 312.
Minet (A.), Elektrolyse v. geschmolzenem Fluoraluminium 84.
Minkowski (O.), Fettresorption 886.
Minor (W.), Best. d. kohlensauren und kieselsauren Zinks im bleihaltigen Galmei 473. — Best. d. Zinks im Zinkstaub 607.
Minunni (G.), Einw. v. p-Toluidin und Anilin auf Phloroglucin 510.
Minunni (G.) und Caberti (L.), Neue Darst. d. Benzoësäureanhydrids 951.
Miquel (P.), Das löbliche Ferment d. Harnstoffs 757. — Best. d. Harnstoffes 796.
Mittelmeier (H.), siehe: Scheibler (C.).
Möslinger siehe: Halenke.
Mohler (E.), Nachw. v. Verunreinigungen im Alkohole 567.
Moissan (H.), Darst. und Eigenschaften des CF_4 82. — Phosphoroxyfluorid 617. Äquivalent d. Fluors 900.
de Molinari, Fälschungen in Belgien 358.
Mond (L.) und Langer (C.), Verfahren, Gase v. Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff zu befreien 32*. — Eine flüssige u. flüchtige Nickelverb. 331.
Mond (L.), Langer (C.) und Quincke (F.), Wrkg. v. Kohlenoxyd auf Nickel 544.
Monnet (S.), Cyclamin 185.
Moore (Th), Neue kaledonische Nickelerze 835.
Moraht (H.), siehe: Krüss (G.).
Mori (J.) siehe: Kellner (O.).
Moritz (E. R.), Austreibung d. Ammoniakverbb. aus der für die Kjeldahl'sche Methode anzuwendenden Schwefels. 167.
Moritz (F.), Kupferoxyd reduzierende Substanzen des Harns 884.
Morley (E. W.), Verunreinigung d. Wasserstoffgases 734.
Morris (H. H.), siehe: Brown (H. T.).
Morse (H. N.) und Jones (H. C.), Kadmium 737.
Moscheles siehe: Courant.
Moses (A. J.), Lötrohrproben 23.
Moulé siehe: Nocard.
Moullade (A.), Best. d. Tannins durch Jod 531.
Mourgues (L.), Hexachlorhydrine des Mannits 335.
Muck (F.), Wertbest. v. Teerpech für Briquettes 288°.
Müller (F. C. G.), Manometrische Best. v. Gas- u. Dampfdichten 730.
Müller (G.), siehe: Amthor (C.).
Müller (H.), Chlorsubstitutionsprodd. d. Chlorameisensäureäthylesters 231.
Müller (O. F.), Schiff'sche Farbreaktion 1028.
Müller (R.), Kartoffelanbauverss. 504°.
Müller (W.), Neuer Orthoklaszwilling 405.
Müller (W.), Cocaïndoppelsalz 818. — Cocaïnchromsäureverb. 818.
Müller-Jacobs (A.), Ätzungen auf Glas mittels photomechanischer Prozesse 504.
Müntz (A.), Vers. v. Düngstoffen in dem Boden 113. — Gründüngung 115. — Vers. d. Gesteine u. Bildung d. Ackererde 253.
Munier-Chalmas, siehe: Michel-Levy.
Munkert (A.), Metaamido-$\beta\gamma$-dimethylinden 311. — Verss., α-substituierte m-Nitro- u. Amidozimmtsäuren u. Hydrozimmtss. in Indenderivv. überzuführen 312.
Munroe (Ch. E.), Best. d. Entzündungstemperatur v. Sprengstoffen 480°.
Murray (J.) und Irvine (R.), Lsg. und Wiederabscheidung v. Calciumcarbonat durch Meerw. 470.
Mussi (U.), Ecgonin 516. — Unters. von Blutflecken 612.

Muth (E.), Erkennungsmittel von Pergamentpapier 288°.
Muthmann (W.), Schwefel u. Selen 375. — Krystallographische Unters. einiger Derivate d. Terephtalsäure 423.
Myhlertz (F. G.), Best. v. Mangan in Schlacken, Erzen etc. 607.

—n, Darst. einer reinen Tierkohle 811.
Nagoaka (N.), siehe: Kellner (O.).
Nahnsen (G.), Gew. v. Cl u. Br 1016*.
Nahnsen (R.), Verbesserungen in d. Salpetersäurefabrikation 981.
Naïdénovitch (A. J.) und Karastojanaw (Ch.), Fälschungen in Bulgarien 829.
Namias (R.), Automatischer App. für Gasanalysen 721.
Nasini (R.), Dispersion organischer Verbb. 537.
Nason (F. L.), Vorkommen von Skapolithfels 266.
Nasse (O.), Fermentationsvorgänge in d. Organen d. Tierkörpers 524.
Nastvogel (O.), α-Anilidopropions. und α-Anilidonormalbuttersäure 302. — Isomerie d. Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazine 303. — Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazine 303. — Siehe: Bischoff (C. A.).
Natusch (C. W. B.), Gewinnung von Nickel und Kobalt 680°.
Nef (J. U.), Tautomere Verbb. 233. 492. — Konst. d. Benzochinons 550.
Nencki (M.), siehe Gressly (O.).
Nernst (W.), Ein neues Prinzip d. Molekulargewichtsbest. 373. — Ein osmot. Vers. 484.
Nessler (J.), Kupfersoda- u. Kupfergipsmischungen gegen d. Blutkrankheit 224°. — Weinstatistik für Deutschland 983.
Neugebauer (A.) siehe: Tafel (J.).
Neugebauer (E. L.), Härtebest. natürl. Wässer 603.
Neumayer (J.), Wirkung d. Hefearten auf d. tierischen u. menschlichen Organismus 247. 1022.
Neville (F. H.), siehe: Heycock (C. T.).
Nickel (E.), Bild., Nachw. u. Verwend. v. Furfurol 137. — Plugge-Nasse'sche Reaktion auf monoxyaromatische Verbb. 170.
Niebling (R.), Künstl. Verdauung landwirtschaftl. Futtermittel 116.
Niederhäuser (E.), Best. d. Äpfels. im Weine 172. — Entgegnung 476. — Verfälschung des Kaffees in Deutschland 1015.
Niederstadt, Fälschungen in Deutschland 889.
Niedzwiedzki (J.), Neuvorkommnisse v. Mineralien 466.
Nietzki (R.), Konst. d. Rhodizons. 1001.
Nietzki (R.) u. Ernst (O.), Derivate d. Diphenylamins und d. Phenaxins 309.
Nihoul (A.) siehe: de Koninck (L. L.).
Nikiforoff (M.), Pneumoniekokkus 398.
Nissen (F.), siehe Behring.
Noah (G.), Derivv. d. Diäthylsulfoharnstoffes 430.
Nobbe (F.), Zweckmäfsigster Wärmegrad d. Keimbettes für forstliche Samen 454. — Kiefern- u. Fichtenpflanzen 454.
Nocard u. Moulé, Fleisch mit ranzigem Geruch 72.
Nördlinger (H.), Dekamethylendicarbonsäure 427.
Nörrenberg (R.), Rotfärbung d. Schwefelsäure 641.
Nordenskjöld (G.), Pholidolit 836.
Nordenskjöld (O.), Cyanadditionsprodd. einiger Amidoxime 57.
North (B.), siehe: Thorpe (T. E.).
Noyes (W. A.), Atomgewicht d. O 732.
Noyes (A. A.), Löslichkeit v. dissociierten Körpern 866.
Nüys siehe: Van Nüys.

Obach (E.), Durchlässigkeit d. Kautschuks für Kohlensäure 617.
Obermayer (F.), Modifikation d. Jaffé'schen Indicanprobe 278.
Obermüller (K.), Cholesterin 1018. — Siehe: Kossel (A.).
Oddo (G.), Diazoverbb. d. aromatischen Reihe 953.
Öbbeke (K.), Arsenkies 405.
Öchsner de Coninck, Ptomaïne 245.
Öhler (K.), Darst. v. Bismarckbraunsulfosäuren 223*.
Oesterle (O.), Anilinfarbstoffe als Antiseptica 528.
Offermann (H.), Best. des Fluors 892.
Oglialoro (A.) u. Forte (O.), Kresolzimmt- u. m-Kresolglykols. 749.
Oglialoro (A.) u. Rosini (E.), o-Nitrophenylzimmts. u. Hydrophenylcarbostyril 553.
Ohler (L.), Oxydation v. Chinolinderivv. 445.
Ohlmüller, Wasserversorgung Magdeburgs 630. — Abwässer 631.
Ohnmais (K.), siehe: Krüss (G.).
Oliveri (V.) u. Spica (M.), Maßanalyt. Best. d. Glycerins im Weine 611.
Olschanetzky (M. A.), Stoffwechsel während d. Kefirkur 317.
Oppenheim (R.), siehe: Rathke (B.).
Ormandy (R.) u. Cohen (J. B.), Best. d. Nitrate u. Nitrite im W. 674.
Orndorff (W. R.), Para- u. Metapropionaldehyd 46.
Orthmann (C.), Einfl. d. komprimierten Luft a. d. Harnstoffprodd. 150.

Osann (A.), Eruptivgesteine des Cabo de Gata 19.
Osborne (A.), Sporenbild. d. Milzbrandbacillus 448.
Osmond (M. F.), Kritische Punkte des Eisens u. Stahls 536°.
Ossipoff (J.), Kalorimetrische Unters. über d. isomeren Säuren 199.
Ost (H.), Best. d. Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlsg. 1034.
Ostersetzer (O.), Verbb. d. Phtalimids mit Phenolen 877.
Ostwald (W.), Elektrische Eigenschaften halb durchlässiger Scheidewände 572.
O'Sullivan (C.) u. Tompson (F. W.), Invertase 561. 956.
O'Sullivan (J.), Einfl. d. Keimung auf d. Bestandteile d. Gerste 184.
Otten (G.), siehe: Paal (C.).
Otto (R.) u. Drewes (D.), Ein Doppelsalz aus Chlormagnesium u. Chlorblei 618.
Otto (R.) u. Holst (G.), Einw. v. Phenylhydrazin auf d. Anhydride d. Pyrocinchons. 487.
Otto (R. u. W.), Bild. v. Estern u. Anhydriden mittels Chlorkohlensäureäthyläther 812.
Otto (R.) u. Rössing (A.), Ersetzbarkeit d. Natriums im Phenylsulfoessigäther durch Alkyle 201.
Ouvrard (L.), Li-, Be-, Pb- u. U-Phosphate 203. — Doppelphosphate v. Titan, Zinn u. Kupfer 423.

Paak, siehe: Gaffky.
Paal (C.), Darst. v. substituierten Dihydrochinazolinen 616°. — Furfuran-, Thiophen- u. Pyrrolsynthesen 947. 998.
Paal (C.) u. Hoffmann (Th.), γ-Ketonsäuren 100.
Paal (C.) u. Krecke (F.), Dihydrochinazoline 753.
Paal (C.) u. Otten (G.), Abkömmlinge aromatischer Amine 748.
Pachorukow (D.), Sapotoxin 515.
Pagnoul (A.), Verlust u. Gewinn d. Ackererden an Stickstoff 113.
Pallausch (A.), Graphitbergbaue im südlichen Böhmen 322.
Panajotow (G.), o-p-Dimethylchinolin-(Py)-α-aldehyd 60.
Papasogli (G.), Mineralwässer von Riguardio 602.
Pappel (A.) u. Richmond (H. D.), Milch d. Büffelkuh 523. 586.
Parenti (C.), Äthylendithiocyanat 50.
Parker (G.), siehe: Fittig (R.).
Parker (H. C.), Di-p-tolylsulfoxyd 300.
Partridge (E. A.), Atomgewicht d. Kadmiums 989.
Paschkis (H.) u. Smita (A.), Lobelin 61.
Passerini (N.), Düngungsvers. mit Koksasche 192°. — Zus. d. Liebesapfels 582.
Patsmore (F.), siehe: Fischer (E.).
Patterson (H. J.), Best. d. Fettes in Futterstoffen durch Tierkohle 123.
Paul (B. H.) u. Cownley (A. J.), Gehalt d. Thees an Thein 491.
v. Pechmann (H.), Oxydation d. s-Methyläthyläthylenglykols 381.
v. Pechmann (H.) u. Dahl (F.), Reduktionsprodd. d. 1.2-Diketone 380.
Pedler (A.), Wrkg. v. Chlor auf W. im Lichte 329. — Wrkg. d. Lichtes auf Phosphor 329. — Explosion v. Schwefelwasserstoff u. CS_2 mit Luft u. N 330.
Pehkschen (C.), Alkaloide d. Veratrum album 446.
Pekrun (H.), siehe: Lellmann (E.).
Peligot, Saccharin 910.
Pellegrini (L.), Darstellung v. Terpinol 554.
Penfield (S. L.), Spangolit 263. — Connellit 264. — Kupferkieskrystalle v. d. French-Creek-Eisengruben 597. — Anthophyllit 970. — Siehe: Genth (F. A.). — Siehe: Hidden (W. E.). — S.: Iddings (J. P.).
Pennock (J. D.) u. Bradburn (J. A.), Darst. v. Chlorkalk u. Ätznatron 861.
v. Perger (H.) und Ulzer (F.), Tetramethylbenzidin u. Farbstoffe aus demselben 580.
Perkin jr. (W. H.), Darst. v. Brenzkatechin 140. — Berberin 558. — S.: Marshall (T. R.).
Perkin jr. (W. H.) u. Schlösser (A.), Diphenylfurfuran 871.
Perkins (C. A.), Dampftension von Schwefels. 939.
Perman (E. P.), Verss. über DD. 537.
Perret, Kupfersaccharat 1039.
Perrey (A.), siehe: Hautefeuille (P.).
Perrier (E.), Künstlich. Meerwasser für Aquarien 150.
Pesci (L.), Ammoniakalische Quecksilberverbb. 618.
Petermann (A.), Stickstofffrage 114.
Peters (K.), siehe: Zulkowski (K.).
Peters (Th.), Verh. d. alkylsubstituierten Acetessigester gg. wss. Ammoniak 92. — Einw. v. Alkoholen auf d. Acetessigester 93.
Petri (R. J.), Bakterien d. Schweinerotlaufes 249. — Wachstum d. Cholerabakterien 630. — App. zum Sterilisieren mit strömendem Wasserdampfe 632. — Begräbnisplätze 668.
Pétry (A.), Wiederherstellung braun gewordenen Eikonogens 807.
v. Pettenkofer (M.), Verunreinigung u. Selbstreinigung d. Flüsse 535°.
Pettersson (O.), Kohlensäurebestimmungsmethode 169.
Pettersson (O.) u. Smitt (A.), Best. d.

freien u. gebundenen Kohlenstoffes in Eisen u. Stahl 119.
Pfeifer (L.), Gesundheitsschädlichkeit d. schwefligen Säure 13. — Giftige Wrkg. d. schwefligen Säure 960.
Pfeiffer (Th.), Verdauungskoeffizienten d. Proteïns 258. — Bei d. Aufstellung von Fütterungsnormen zu befolgende Grundsätze 966. — Siehe: Henneberg (W.).
Pfuhl (E.), Sublimatverbandstoffe 667.
Pfungst (A.), Neuer Verschluſs für geschweifste Einschmelzröhren z. Laboratoriumsgebrauche 482.
Philips (A.), siehe: Freund (M.).
Philips (B.) u. Co., Analyse d. Weinsteine u. Weinhefen 980.
Philips (B.) u. Diehl (L.), Acetylderivv. d. Methyl- u. Äthylphenylhydrazins 32*.
Phillips (H. J.), Best. d. Schwefels im Kupfer 1026.
Piccini (A.), Einw. v. Ammoniak auf normales Ammoniumfluotitanat 544.
Piccini (A.) u. Giorgis (G.), Neue Fluorverbb. d. Vanadins 737.
Pick, siehe: Ewer.
Pick, Lange & Co., Darst. v. geschwefelten Kondensationsprodd. d. p-Toluidins 936*.
Pickering (S. U.), Natur d. Lsgg.; Gefrierpunkte v. Schwefelsäurelsgg. 35. — Theorie d. osmotischen Druckes 35. — Vermeintliche Alkoholhydrate 574.
Pickersgill (N.), siehe: Messinger (J.).
Pictet (A.), Einw. d. Säurechloride auf d. Säurederivv. d. Amine 875.
Pictet (A.) und Béguin (W.), Synthese einer Base d. Pyridinreihe 351.
Pictet (A.) und Erlich (S.), Chrysidine 350.
Pictet (A.) u. Fert (J.), Einw. v. Chlorzink auf Methylacetanilid 301.
Piefke (C.), Wasserversorgung 207.
Pieszczek (E.), Rinde v. Nerium Oleander L. 400.
Piloty (O.), siehe: Fischer (E.).
Pinette (J.), Seifenuntersuchung 894. — Nahrungsmittelpraxis 1012.
Pinner (A.), Amidine 613. — Einw. sekundärer Aminbasen auf manche Imidoäther 693. — Einw. v. Benzamidin auf aromatische Orthooxysäureäther 693. — Imidoäther 694. — Umwandl. d. Nitrile in Imidoäther 696. — Diphenyloxykyanidin 696.
Pinnow (J.), siehe: Will (W.).
Piotrowski (S.), Addition v. Chlor- u. Halogenwasserstoffsäuren an Öl- und Elaïdins. 742.
Pirsson (L. V.), Mordenit 597.
Pisan (F.), Melanophlogit 841.
Piutti (A.), Neue Synthese d. Asparagins 547.
Pizzi (A.), Chem. Zus. d. Blätter v. Maclura aurantiaca 766.
Planck (M.), Osmotischer Druck 683.
v. Planta (A.), Bestandteile d. Wurzelknollen v. Stachys tuberifera 149.
v. Planta (A.) u. Schulze (E.), Ein neues krystallisierbares Kohlehydrat 137.
Pleskonosow, Azobenzoës. 239.
Ploner (P. J.), Krystallformen d. Apophyllits 971.
Poirrier (A. F.) u. Rosenstiehl (D. A.), Darstell. gemischter Azofarbstoffe aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin 191*. — Darst. schwarz färbender Azofarbstoffe 1016*.
Polenske (E.), Rotweinfarbe 174. — Essenzen, Verstärkung spirituöser Getränke 179. 638. — Farbenreaktionen d. Pfefferminzöles 676.
Pomeranz (C.), Phenol d. Sassafrasöl 62.
Popoff (M.), Verdauung v. Rind- und Fischfleisch 402.
Portele (K.), siehe: Mach (E.).
Posner (C.), Chemie d. Samens 317.
Postlethwaite (J.), Borrowdaler Graphit 717.
Pouff (P.), siehe: Head (J.).
Poulsson (E.), Cocaïn 960.
Power (F. B.), Zus. d. Wintergrün- u. Birkenöles 517.
Prange (A. J. A.), Allotropischer Zustand d. Silbers 941.
Prausnitz (G.), Methyläthylpyridylalkin 702.
Prazmowski (A.), Wurzelknöllchen d. Erbse 316. 585.
Prendel (R.), Krystallform d. Monolaktons d. symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure 811.
Preuſs (E.), Anw. d. Soldaini'schen Lsg. zur Invertzuckerbest. 124.
Prior (E.), Sudverss. mit Patentfarbmalz 728.
Prior (G. T.), Pseudomorphosen v. Schwefelzink nach Antimonglanz u. Auripigment, Analysen von Stephanit und Polybasit 966.
Proskauer (B.), Berliner Leitungswasser 824. — Eisenhaltige Tiefbrunnenwässer 825.
v. Proskowetz jr. (E.), Düngungsverss. zu Zuckerrübe 1920.
Prud'homme, Nitroprusside 300. — Begrenzte Reaktionen 778. — Reaktionen d. Ferricyankaliums 783.
Pszczolka (L.), Erzeugung von Flusseisen 859.
Pullinger (F.), Wrkg. d. Zinks auf verdünnte Schwefels. 645.
Purgotti (A.), α-Toluylamid u. Derivv. 56. — Nitro- und Amidoderivv. des α-Toluylamids 953.
Puscarin (E.), siehe: Babes (V.).

Quantin, Fälschungen v. Kupfersulfat 359.
Quincke (F.), siehe: Mond (L.).
Quiroga (F.), Petrographische Notizen 845.

Rabinerson (J.), siehe: Michaelis (A.).
Raccuglia (F.), Bakterien d. amerikan. Swine-Plague 564.
Radian (J.), siehe: Duparc (L.).
Radulescu (P.), Milchserum 357.
Raimondi (C.), Biologische u. toxische Wrkg. d. Alkaloide verschiedener Lupinusarten 157. 590.
Rammelsberg (C.), Chem. Natur der Turmaline 717.
Ramsay (W.), Selenchloride 81. — Dissociation v. Selenchlorid 81. — Salpetrigsäureanhydrid u. Stickstoffdioxyd 82.
Raoult (F. M.), Dampfspannungen von Lsgg. 293.
Raoult (F. M.) u. Recoura (A.), Dampfspannung essigsaurer Lsgg. 3.
Rathke (B.), Melamine 138.
Rathke (B.) u. Oppenheim (R.), Entschwefelung d. Triphenylguanylthioharnstoffes 146.
v. Raumer (E.), Unters. u. Beurteilung d. Honigs 126. — Verh. verschiedener Hefearten gegenüber d. Dextrinen d. Honigs u. d. Kartoffelzuckers 395.
Ravizza (F.), Das Bouquet d. Weine 640.
Rayleigh (Lord), Schaum 289.
Readman (J. B.), Darst. v. Phosphor 201.
Recoura (A.), Isomere Zustände d. Chromsesquibromides 5. 84. — Siehe: Raoult (F. M.).
Reddrop (J.), Konzentration d. chem. Reagenzien 23.
Reeb, siehe: Schlagdenhauffen.
Reformatzky (A.), Leinöls. 42.
Reformatzky (S.), Trimethylessigs. 91.
Regel (A.), Pasteurisierungsapparat für Bier 190*.
Reichl (C.), Eiweifsreaktionen 474.
Reinhardt (C.), Schnelle gewichtsanalytische Schwefelbest. in Stahl u. Roheisen 79.
Reinitzer (F.), Die wahre Natur des Gummifermentes 63.
Reinke (O.), Veränderungen d. Maischprozesses 368*.
Reisse (E.), Zersetzungsprodd. d. Natriumsalze d. gechlorten Milchss. 91.
Reissert (A.), Citraconanil u. Pyranilpyroinlakton 136. — Schmelzpunkte organischer Verbb. 423.
Raitmair (O.), siehe: Stutzer (A.).
Remelé (A.), Märkische Diluvialgeschiebe 602.
Remse (P.), Kondensationsprodd. d. p-Nitrobenzylcyanids 951. — S.: Freund (M.).
Remy (R.), Kohlenaufbereitung u. Verkohlung im Saargebiete 416*.
Renard (A.), Spez. Gew. d. Harzöle u. d. Terpentinöles 188. — Phenyldithienyl 299.
Renk, Gutachten des Kaiserl. Gesundheitsamtes, betr. d. Verunreinigung d. Werre 887.
Retgers (J. W.), Isomorphismus II 492. 832.
Reuter (L.), Verh. d. Crotonöles zu absolutem Alkohol 214.
Revelli (C. A.), siehe: Ballario (F.).
Reverdin (F.) und de la Harpe (Ch.), Analyse d. Schiefer 598.
Rey (H.), Anwend. d. Lunge'schen Gasvolumeters zur Tensionsbest. 681.
Reychler (A.), Chlordarst. 32*. — Siehe: de Wilde (P.).
Rheineck (H.), Zus. d. Turmaline 75.
Riban (J.), Trennung d. Zinkes v. Eisen u. Mangan 120.
Richard, Infektion durch die Mikroorganismen des Bodens 160. — Siehe: Grancher.
Richardson (A.), Zuschmelzen v. Glasröhren unter Druck 129.
Richarz (F.), siehe: Helmholtz (R.).
Richmond (H. D.), Tafel d. spezifischen Gewichte v. konz. Schwefels. 200. — Milchanalyse 677. — Siehe: Pappel (A.).
Rieck u. Schade, Desinfektion von Jauche 66.
Riecke (E.), Theorie der Zustandsänderungen 865.
Rietschel (H.), Luftwechsel in geschloss., v. Menschen benutzten Räumen 68.
Rilliet (A.), siehe: Soret (J. L.).
Rist (E.), Oxydation v. Chlinolinderivv. 445.
Ritschke (A.), siehe: Gattermann (L.).
Ritsert (E.), Phosphoreszenz durch Ozonw. 199. — Ranzigwerden d. Fette 507. 575. 813. — Glycerin 1029.
Roberts-Austen (W. C.), Carburierung d. Eisens durch d. Diamant 504*.
Robertson (J. D.), Schwefelzink aus Cherokee 464.
Rodewald (H.), Reinheitsbest. v. Kleesamen 535*.
Röser, Verunreinigungsart d. Brotes durch Mucor stolonifer. 632. — Zus. d. Fl. d. hydatischen Cysten 666.
v. Rösing, Zinkgewinnung in Schachtöfen 328*.
Rössing (A.), siehe: Otto (R.).
Röttger (H.), Hydrologie v. Unterfranken 322. — Prüfung v. Bienenwachs auf Pflanzenwachs 895.
Rohde, siehe: v. Miller (W.).
Rollet (A.), Reinigung d. Eisens v. Phosphor u. Schwefel 328*.
Rommier (A.), Das Bouquet d. Weine u. Branntweine 181. — Darst. v. Weinhefen 247. — Darst. d. Weinhefe 804.

Ronneberg (E.), Darst. v. Edamer u. Gondakäse in Holland 209.
de Roode (R.), Verbrennung m. Bleichromat 77.
Roos (L.) u. Thomas (E.), Verbindungsform d. Schwefels. in d. gegipsten Weinen 931.
Rose (G.), Baird (A.) u. Baird (M. B.), Darst. v. Wassergas 501.
Rosenbusch (H.), Chem. Beziehungen d. Eruptivgesteine 599.
Rosenfeld (M.), Reduktion v. Sauerstoffgas durch Natrium 942.
Rosenstiehl (D. A.), siehe: Poirrier (A. F.).
Rosenthal (Th.), Phenol u. Pyridin im Braunkohlentheer 285.
Rosini (E.). siehe: Ogliarloro (A.).
Rossi (A. J.), Titan in Hochöfen 177.
Roster (G.), Bakterien in d. Luft auf d. Insel Elba 14.
Roth (E.), Verbreitung d. Typhus durch Milch 69.
Roth (O.), Pathogene Mikroorganismen in d. Hadern 396. — Desinfektionsapp. für Kleider 669.
Rothenbach (F.), Doppelsalze d. Wolfram- u. Vanadins. 902.
Rousseau (G.), Krystallisiertes Eisenoxychloridhydrat 6. — Kupferoxychloride 86. — Darst. v. krystallisiertem basischen Kupfernitrat 333.
Roux (L.), siehe: Barbier (Ph.).
Rubner (R.), Eine Reaktion d. Kohlenoxydblutes 27. — Verdaulichkeit d. Käses 151.
Rudnitzky, Naphtalichte 501.
Rüdorff (F.), Konst. d. Lagg. 573. — Chemische Analyse auf gewogenem Filter 1004.
Ruffin (A.) u. Segaud (E.), Best. d. Fettes in d. Milch 1035.
Ruhemann (S.), Schleims. 904.
Ruhemann (S.) und Elliot (W. J.), Schleims. 904.
Runschke (G.), siehe: Claus (A.).

Sabanejeff (A. P.), Tetrabromdiallyle 228.
Sachse (H.), Geometrische Isomerieen d. Hexamethylenderivv. 90.
Saeger (O.), siehe: Kühn (B.).
Saint-Loup (R.), Farbstoff in d. Leber v. Aplysia punctata 317.
Salkowski (E.), Chemie d. Harns 122. — Autodigestion d. Organe 524.
Salkowski (E.) u. Kumagawa (M.), Freie u. gebundene Salzs. im Magensafte 1020.
Salzberger (G.), Alkaloide d. weifsen Nieswurz 706.
Salzer (Th.), Darst. u. Prüfung d. Chlorwassers 471. — Nachw. v. unterchlorig. Säure im Chlorw. 472. — Trichloressigs. 830. 831. — Verh. v. Morphinhydrochlorid gg. Bittermandelw. 964.
Samelson (J.), Kunstkaffee 632.
v. Sandberger (F.), Arsenikkies v. Goldkronach 843.
Sandmeyer (T.), Zur Richtigstellung 310.
Sannino (A.), siehe: Sostegni (L.).
Sauer (A.) u. Ussing (N. V.), Mikroklin v. Gasern 837.
Sauer (E.), Neue Laboratoriumsapp. 193.
Sauerschnig (J.), Neue Darst. v. Schwefelnatrium u. Natriumdicarbonat 988.
Saupe (M.), Fettbest. in Seifen 126.
Scafa (A.), Best. d. Ameisens. neben Essigs. u. Butters. 566.
—sch, Kontrolle d. Pyoktanins 528.
Schade, siehe: Rieck.
Schall (C.), Dampfdichtebest. 134.
Schall (C.) u. Dralle (Ch.), Brasilin 110.
Scheibe (R.), Krystallograph. Beobachtungen an Arsenmolybdäns. u. ihren Salzen 541. — Schwerspatzwillinge 593.
Scheibler (C.), Best. d. spez. Gew. d. Zuckerlsg. 890.
Scheibler (C.) u. Mittelmeier (H.), Melitriose und Melibiose 96. — Stärke 906.
Scheiding (F.), Best. d. Nitratstickstoffes 25. — Zur Analyse d. Dynamits 925. — Schutzmafsregeln bei Darst. d. Nitroglycerins 933.
Schenck (F.), Zuckerbest. im Blute 794.
Schenk (A.), Vork. d. Goldes in Transvaal 594. — Siehe: Michaelis (A.).
Schertel (A.), Theorie d. Bleikammerprozesses 928.
Schiff (F.), o-Dibrombenzol u. Derivv. 911.
Schiff (H.), Quecksilberbenzamid 301. — Metallene Einschlufsröhren 898.
Schiff (H.) u. Vanni (A.), Toluylenurethane u. Oxamethane 310. — Unterss. über Verb. d. Benzidins 345.
Schiller, Erreger d. Cholera u. d. Unterleibstyphus 163.
Schilling (E.), Reinigungsmassen für Leuchtgas 500.
Schimper (A. F. W.), Assimilation d. Mineralsalze durch d. grüne Pflanze 883.
Schladenhauffen u. Reeb, Giftiges Prinzip d. Pyrethrumblüten 528.
Schlatter (C.), Einfl. d. Abw's. v. Zürich auf d. Bakteriengehalt d. Limmat 919.
Schlösing (Th.), Gefrieren von Fleisch durch Fll. 354.
Schlösser (A.), siehe: Perkin jr. (W. H.)
Schmelck (L.), Unters. d. Trinkw's. in Christiania 517.
Schmidhammer (W.), Erzeugung von Generator- u. Wassergas 536.

Schmidt, Fettgehalt d. Milch 72. — Der heutige Stand d. Goldgewinnung 368*.
Schmidt (A.), Flüssiger Zustand d. Blutes im Organismus 522.
Schmidt (E.), Best. d. Salpeters. im Trinkw. nach Schulze-Tiemann 167. —Codeïnsalze 313. — Bestandteile d. Wurzel v. Scopolia atropoïdes 625.
Schmidt (E.) u. Wernecke (M.), Caffeïdin 817.
Schmidt (M.), Einw. schwefliger Säure auf Nitrosoverbb. 442.
Schmitt (Th. F.), Best. d. Salpeterstickstoffes in Düngemitteln 854.
Schmitter (A. G.), Stickstoffquellen d. Pflanzen 253.
Schmitz-Dumont (W.), siehe: Friedheim (C.).
Schneegans, Riechstoff d. Samen v. Cynorrhoden 529. — Paronychin 1009.
Schneider (E.), siehe: Clarke (F. W.).
Schneider (L.), Chemisch gebundenes Wasser 371.
Schneider (M.), Best. d. Weins. u. d. Äpfels. im Weine 277. — Best. d. Äpfels. im Wein 278.
Schneider (R.), Verh. d. Kaliumthalliumsulfids gg. Wasserstoff 687.
Schnelle (W.), siehe: Weld (F.).
Schöneis (W.), Verhüttung v. Nickel- u. Kobalterzen 929.
Schönwerth (A.), Best. d. Luftgeschwindigkeit in Ventilationsröhren 490.
Schöpff (M.), o-Nitrodiphenylamin 302.
Scholvien (L.), Salipyrin Riedel 673. — Verh. d. Äthers gg. Schwefels. 782.
Schottelius, Desinfizierende Wirkung einiger Teerprod. 887.
Schrage (F.), Marschboden in Ostfriesland 192°.
Schrauf (A.), Prismatischer Schwefel 836.
Schreib (H.), Gutachten d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 887. — Reinigung von Abw. 888.
Schreiner (L.), Wertbest. d. Farbholzextrakte 616°.
Schrempf (J.), Verbesserung bei d. Dörrung d. Formsalzes 328°.
Schrodt (M.), Australische Butter 163. — Viehwirtschaft u. der milchwirtschaftliche Betrieb d. Versuchsstation Kiel 208.
Schroeder (W.), Darst. d. Acetanilids (Antifebrins) 213.
v. Schröder (W.), Harnstoffbildg. d. Haifische 401. — Verordnung d. Diuretins 589.
Schryver (S. B.), siehe: Collie (N.).
Schuberth (R.), Fabrikation v. Schwefelsäureanhydrid 640*.
Schucht, Thomasschlackenmehl 859.
Schückler (W.), Gekörntes rauchloses Schiefspulver 416*.
Schürholz, Prüfung v. Kaliumjodid auf Nitrat 473.
Schütt (F.), Keimungswärme d. Malzes 362.
Schützenberger (P.), Neue Unters. über d. Effluvium 291. — Platinsulfocarbid 688.
Schuftan (A.), m-Nitro-α-stilbazol u. Anisilidenpyridylalkin 701.
Schulz (H.), siehe: Curtius (Th.).
Schulze, Tamarugit 598.
Schulze (E.), Bilden sich Cholesterine in Keimpflanzen, welche bei Lichtabschluſs sich entwickeln? 400. — Farbenreaktion d. Isocholesterins 475. — Zus. d. pflanzlichen Zellmembranen 649. — Siehe: v. Planta (A.). — Siehe: Steiger (E.).
Schurz (H.), siehe: Bohland (C.).
Schuster u. Liebscher, Nährwert d. Steinnuſsspäne 115.
Schwartz (Y.) u. Mercklin (H.), Verwendung v. Formaldehyd zur Darstllg. lichtempfindlicher Schichten 288*.
Schwarze (R.), Entstehung v. Kyanalkinen 336.
Schwechten (E.), siehe: Erdmann (H.).
v. Schweinitz (E. A.), Ptomaine d. Kulturfl. v. Schweineseuchebacillen 759.
Schweitzer (H.), Invertzucker in Rohrzuckersäften 568°.
Seegen (J.), Zuckerbest. im Blute 478.
Seelig (E.), Vorschläge für einheitliche Schreibweise v. Ringen 97. — Ersatz v. Halogen durch d. Amidgruppe 871.
Segaud (E.), siehe: Ruffin (A.).
Seger (H.), Kupferrote u. geflammte Glasuren für Porzellan 1035.
Seidel (P.), Derivv. aus den Reihen der Carbonyl-o-amidophenols u. d. Thiocarb.-o-amidophenols 874.
Seitz (F.), Oxydation v. Chinolinderivv. 445.
Selitrenny (L.), Zers. d. Leimes durch anaerobe Spaltpilze 250.
Sell (E.), Kognak, Rum u. Arak 637.
Selle (F.) Papaveraceenalkaloide 705.
Semmler (F. W.), Muskatnuſsöl u. Muskatblütenöl 246. — Indisches Geraniumöl 882.
Sena (C.), Staurolith 594.
Senkowski (M.), Trimethylphenylmethan 383.
Serafini (A.), siehe: Manfredi (L.).
Sestini (F.), Eigenschaft einiger Berylliumsalze u. d. entsprechenden Aluminiumverbb. 542. — Extraktionsapparat 569.
Sestini (E. u. L.), Ammoniakalische Gärung d. Harns. 629.
Seubert (K.) u. Kobbé (K.), Doppelsalze d. Rhodiums 736.
Seydel (C.), Die Gefahr d. Bleirohrverwendung in d. Wasserleitungen 919.

Seyfriedsberger (G.), Quecksilbersulfate 376.
Shaw (S.), Vorlesungsvers. 987.
Shelton (F. H.), Wassergas für Beleuchtung sonst u. jetzt 640°.
Sickenberger (E.), Natürliche Cementbild. bei Cairo 19.
Sidersky (D.), App. zum Austrocknen v. Substanzen 227.
Siebel (J. C.), Chemie des Blattkeimes d. Gerste 584.
Sieber (J.), siehe: Ladenburg (A.).
Siebold (L.), Reinigung d. Glycerins 832. — Gegengifte für Strychnin 960.
v. Siemaschko (J.), Meteorsteine von Ochansk 471.
v. Sieméradzki (J.), Kontakterscheinungen bei Dubie im Krakauer Gebiete 769.
Sigmund (W.), Fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche 628.
Simon (A.), Kontinuierlich wirkender Montejus ohne Luftverlust 288°. — Kaolingewinnung 288°.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
da Silva, siehe: Ferreira.
Sirena (S.), Lebensfähigkeit d. Cholerabacillus im W. 519.
Sjögren (A.) u. Lundström (C. H.), Barysit 840.
Skraup (Z. H.), Übergang d. Maleïns. in Fumars. 575.
Smita (A.), siehe: Paschkis (H.).
Smith (A.), Desylacetophenon 241. 443.
Smith (A. P.), Violette Kochsalzpflanzen 291.
Smith (C. M.), siehe: Knott (C. G.).
Smith (E. F.), Elektrolyse v. Metallphosphaten in saurer Lsg. 76. — Oxydation v. Schwefelmetallen 374.
Smith (E. F.) u. Fränkel (L. K.), Elektrolytische Trennungen 267.
Smith (J. H), Best. d. Stickstoffes 673.
Smith (S. H.), Best. d. Harnstoffes nach d. Hypobromidmethode 856.
Smith (Th.), Gärungskölbchen in d. Bakteriologie 249. — Säure- u. Alkalibild. bei Bakterien 759.
Smith (W.), Die chem. Vorgänge bei d. Dinsmoreprozeſs zur Darst. v. Leuchtgas 367.
Smitt (A.), siehe: Pettersson (O.).
Smolka (A.), Derivv. d. Cyanamids 340.
Société Gilliard, P. Monnet & Cartier, Darst. schwefelhalt. Farbstoffe a. Phtaleïnen 864*.
Söderbaum (H. G.). Derivv. d. o-Amidobenzylalkohols 439.
Söderbaum (H. G.) u. Widman (O.), Phenyl- u. p-Tolyl-o-benzylendiamin 439.
Soltsien (P.), Titration v. Chromaten u. Sulfaten 217.
Sommer (A.), Neuerung an Schmiermitteln 935*.
Soret (J. L.) u. Rilliet (A.), Absorption d. ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen d. Fettreihe 1.
Sostegni (L.) u. Sannino (A.), Bild. v. Schwefelwasserstoff bei der Alkoholgär. 112.
Southerton (R.), siehe: Stephan (J. A.).
Sowano (J.), siehe: Kellner (O.).
Soxhlet (J. H.), Farbholzextrakte 416°. — Fluorwasserstoffverfahren in der Branntweinbrennerei 803. — Flavin 806. Milchkonserven 827.
Spallanzani (P.), Flüchtige Fettss. in d. Butter 163.
Spampani (G.), Kann das Mangan das Eisen bei der Pflanzenernährung vertreten? 586.
Spencer (G. L.), Best. d. Theïns im Thee 172.
Speranski, Einfl. v. Glasoberflächen a. d. Reaktionsgeschwindigkeit 293.
Speyers (C. L.), Elektromotorische Kraft v. Metallsalzen 1.
Spica (M.), siehe: Oliveri (V.).
Spica (P.), Unverträglichkeit d. Antipyrins mit Natriumsalicylat 672. — Antipyrinsalicylat 673. — Siehe: Ciotto F.).
Spiegel (L.), Salpetersäurebest. 118.
Spilker (A.), siehe: Krämer (G.).
Spitzer (A.), Methylierte Phloroglucine 54. Tetramethylphloroglucin 579.
Springorum, Darst. von Thomasstahl höherer Härtegrade 328°.
Squibb (E. R.), Desinfektion durch brennenden Schwefel 824.
Srpek (O.), Substitut. aromatischer Kohlenwasserstoffe 816.
Städel (W.) u. Kolb (A.), Nitro-m-kresole 1001.
Stahel (R.), Derivv. d. Diphenylhydrazins u. Methylphenylhydrazins 388.
Stahl (W.), Natriumsulfatchlorid 799. — Röstung v. Spateisenstein 799.
Stark (A. C.), siehe: Millard (J.).
Stehlik (A.), Zentrifugalfilter zur Wasserreinigung 159.
Steiger (E.) u. Schulze (E.), Der Furfurol gebende Bestandteil d. Weizen- u. Roggenkleie 905.
Steiger (E.), Schulze (E.) u. Auer-Schollenberger (R.), Klebstoff aus Kleie 360.
Stellwaag (A.), Zus. d. Futtermittelfette 255.
Stephan (J. A.) u. Southerton (R.), Verarbeitung v. Eisenerz im Hochofen 680*.
Stift (A.), Analysen einiger älteren Zucker 568°. — Abwässer d. landwirtschaftl.

Industriezweige 631. — Analysen einiger Konserven u. Präparate 961.
Stillman (Th. B.), Zus. v. Kesselstein 174.
Stoeder (W.), Alkaloidgehalt v. indischen Granatwurzelbastsorten 963.
Stöhr (C.), α-Pikolin u. α-Isobutylenpyridin 880. — Strychnin 881. — β-Methylpyridin 956. — Siehe: Berend (L.). — Siehe: Heuser (A.).
Stössel (H.), Unters. kalk- u. lichtechter Körperfarben 281.
Stohmann (F.), Zur Abwehr 39. — Verbrennungswärmen organ. Verbb. 939. — Beziehungen d. Wärmewerte d. festen zweibas. Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe 587.
Stohmann (F.) u. Langbein (H.), Fette u. einige Fettss. 780.
Stoklasa (J.), Verwitterung d. Bodens 253. — Best. des W. in Superphosphaten 612. — Die wässerlichen Verbb. der Phosphorsäure in den Superphosphaten 761.
Stone (W. E.), Kohlehydrate d. Süfskartoffel 163. — Kohlehydrate d. Pfirsichgummis 238. 649.
Storch (W.), Butterfehler u. Säuerung d. Rahms 69.
Stortenbeker (W.), Zur Best. d. Jodes in seinen Verbb. 267.
Strache (H.), Orthodicarbonss. d. Pyridins 60.
Strassmann (F.), Verunreinigungen d. Trinkbranntweins 490.
Streatfeild (F. W.), siehe: Meldola (R.).
Strohmer (F.), Techn. Entwickelung d. Zuckerindustrie in Österreich 568°. — Einheitliche Untersuchungsmethoden d. Prodd. der Zuckerfabrikation 614. — Mafsregeln gg. d. Verkehr künstl. hergestellter Süfsstoffe 633.
Stroschein (J. E.), Erzeugung v. Mustern auf Geweben u. dergl. mittels Vexierfarben 808*.
Strub (E.), Milchsterilisation 355.
Stuffer (E.), Spaltbarkeit d. Sulfone 100.
Stutzer (A.), Analyse v. Krautpreſslingen 257. — Einw. verd. Salzs., Pepsin und Salzs. auf Eiweifs 257. — Fahlberg's Saccharin 588. — Kunstkaffee 828.
Stutzer (A.) u. Reitmair (O.), Best. v. Fuselöl im Spiritus 723.
Suida (W.), siehe: Mauthner (J.).
Sutherland (W.), Eine neue periodische Eigenschaft d. Elemente 779.
Swarts (Th.), Verbesserung an Reagensflaschen 130.
Swiatecki (J.), Alkaleszenz d. durch Wirk. grofser Natriumsulfuricumgaben verdichteten Blutes 1019.
Swoboda (E.) u. Fossek (W.), Vom Isobutyraldehyd derivierender zweiwertiger Alkohole 867.
Symons (W. H.), siehe: Gerrard (A. W.).
Szamatólski (M.), siehe: Friedheim (C.).
Szilasi (J.), Frauenmilchanalysen 669.

Tafel (J.), Strychnin 665.
Tafel (J.) u. Enoch (C.), Alkylierung d. Säureamide II. 101.
Tafel (J.) u. Neugebauer (A.), Dimethylpyrrolidin u. Diamidohexan 95.
Tammann (G.), Isomerie d. Metaphosphate 641. — Leitvermögen v. Niederschlagsmembranen 865.
Tanatar (S.), Einw. alkohol. Kalilauge auf Bromisobernsteins. 44.
Tanret (C.), Stoff aus d. Mutterkorn, d. Ergosterin 141.
Tassel (E.), Verb. v. Phosphorpentafluorid mit Untersalpeters. 82.
Tassinari (G.), Einw. v. Thionylchlorid a. Phenole 510.
Tauber (E.), Schicksal d. Morphins im tier. Organismus 666.
Tauss (H.), Verh. v. Holz u. Cellulose gg. erhöhte Temperatur u. erhöhten Druck bei Ggw. v. Natronlauge 187.
Terreil (A.), Menilit v. Villejuif 404.
The Clayton Aniline Comp. Limited, Darst. v. Nitroderivv. d. Phenolphtaleïns 616*.
Thierfelder (H.), Redukt. d. Glykuronsäure durch Natriumamalgam 994.
Thiersch (W.), Bromhydrindone 312.
Thomas (E.), siehe: Roos (L.).
Thomas (F. F.), Aufbereitung d. Golderze in Californien 536°.
Thomas (J. C. A. S.), Isopropylnitramin 136.
Thompson (C.), siehe: Wright (C. R. A.).
Thompson (G. R.), siehe: Bothamley (C. H.).
Thoms (H.), Vergleichende Düngungsverss. zu Roggen, Gerste u. Hafer 192°.
Thomson (A.), Verh. des Bodens gegen Superphosphate 922.
Thomson (W.), Unverbrannte Gase in Gasöfen u. anderen Brennern 932. — Vulkanisation u. Verderben v. Kautschuk 935.
Thorpe (T. E.) u. North (B.), Diäthylphosphorige Säure 94. 232.
Thorpe (T. E.) u. Tutton (A. E.), Phosphortrioxyd 82.
Thoulet (J.), Löslichkeit verschiedener Gesteine im Meerw. 265.
Thresh (J. C.), Best. v. Nitriten in Trinkwässern 773.
Thum (A.), Chemie d. Fette 506.
Tichomirow (W. A.), Expertise v. gefälschtem u. gebrauchtem Thee 860.
Tiemann (F.), o-Oxybenzylamin 876.

Tiemann (W.), Fehling'sche Lsg. reduzierendes Oxydationsprod. d. Glykonsäure 742.
Tigerstedt (A.), siehe: Bischoff (C. A.).
Tillmanns (H.), Anhydride d. Diphenylbernsteinss. 147.
Timiriazeff (C.), Photographische Darst. d. Chlorophyllfunktion durch d. lebende Pflanze 315.
Timofejew (W.), Absorption v. Wasserstoff u. Sauerstoff in W. u. Alkohol 777.
Tingle (J. B.), Einw. v. Äthyloxalat auf Campher 242. 444.
Tizzoni (G.) u. Cattani (G.), Tetanusgift 520.
Tobias (G.), Diazosulfoss. 171.
Tollens (B.), siehe: Bieler (K.). — Siehe: Günther (A.). — Siehe: Weld (F.).
Tolomei (G.), Einw. d. Elektrizität u. d. Ozons auf d. Milch 17.
Tompson, siehe: Thompson.
Tompson (F. W.), siehe: O'Sullivan (C.).
Torrey jun. (J.), siehe: Barbour (E. H.).
Torrey jun. (J.) u. Barbour (E. H.), Meteoritenfall in Yowa 73.
Trapesonzjanz (Ch.), siehe: Bischoff (C. A.).
Traube (J.), Best. v. Fuselöl im Spiritus 859.
Traube (W.), Sulfaminss. d. aromatischen Reihe 143.
Trautmann (E.), Schwefelhaltige Farbstoffe d. Gruppe d. Primulins 440.
Trenkmann, Färbung d. Geifseln von Spirillen u. Bacillen 758.
Trötsch (J.), Elektrische Leitungsfähigkeit v. Salzlsgg. 780.
Trommsdorff (H.), Sozojodolsalze 211.
Trottarelli (G.), Meteorit v. Collescipoli 975.
Trussewitsch (A. A.), Best. d. Oberflächenspannung d. Halogene 933.
Tufanow (N.), Cyclamin 215.
Tutton (A. E.), siehe: Thorpe (T. E.).

Uhl (J.), Einw. v. Schwefeldioxyd auf Metalle 330.
Uhlhorn (E.), Laurole 432. — Propylxylole 432. — Diisopropylbenzole 950.
Ulbricht, Topinambur u. Mohar 209.
Ulffers (F.), siehe: Bistrzycki (A.).
Ulsch (K.), Prüfung u. Berichtigung 569. — Erhaltung konstanter, über dem Siedepunkt d. Wassers liegender Temperaturen 683. — Best. d. Salpeters. 926.
Ulsch (K.) und Ganzenmüller (Th.), Luftthermometer 481.
Ulzer (F.), siehe: v. Perger (H.).
Ummey (J. C.), Nachw. v. Physostigmin 273.
Umow (N.), Gesetz d. Kontraktion wss. Lsgg. 38. — Thermopotential v. Salzlsgg. 38.
Uspensky, Azooxybensoës. 239.
Ussing (N. V.), siehe: Sauer (A.).

Vacek (M.), Krystalline Umrandung d. Grazer Beckens 322.
Vaillard, Leitung v. Quell- u. Seinew. in Privathäuser 355.
Van Bemmelen (J. M.), Meerschlick in d. neuen Alluvien d. Zuidersees 286. — Zus. d. vulkanischen Bodens in Deli u. in Malang 267. — Best. d. Wassers, d. Humus u. d. Schwefels in kolloidalen Silikaten 270. — Asche d. Tabaksblätter 314. — Zus. d. Ackererde 453. — Ursachen d. Fruchtbarkeit d. Urwaldbodens in Deli 453.
Van Bylert (A.), Best. d. Antimons 893.
Van Calker (J. P.), Heimatsbest. d. Groninger Geschiebe 20.
Van der Becke (F.), siehe: Hilger (A.).
Van den Berghe (J.), Fälschungen in Belgien 634. — Verfälschungen v. Leinkuchen 634.
Van Dorp (W. A.), siehe: Hoogewerff (S.).
Van Hulst (L.), Zimmtöl 831.
Vanino (L.), Wertbest. d. Chlorkalks 776.
Van Itallie (L.), Best. d. Alkaloidgehalt narkotischer Extrakte 477.
Van Langhenhove, Anw. d. Ferroaluminiums 536⁰.
Vanni (A.), siehe: Schiff (H.).
Van Nüys (T. C.) u. Lyons (R. E.), Best. d. Eiweifs im Harne 121.
Van t'Hoff, Einfl. d. Wärme auf Kupferkaliumchlorid 901.
Varet (R.), Verbb. d. Quecksilbercyanids mit Lithiumsalzen 900.
Vasey (S. A.), siehe: Heaton (C. W.).
Veith (A.), Mineralschmierölfabrikation 680⁰. — Erdöltrübungen 808. — Bildg. d. Erdöles 808.
Venable (F. P.), Zwei neue Meteoreisen 464.
Venable (F. P.) u. Callison (J. S.), Bors. als Verunreinigung in Ätzalkalien 472.
Venturoli (F.), Mafsanalytische Best. d. Eiweifses im Harn 795.
Venturoli (G.), Einw. v. Phosphor auf Quecksilberjodid 901.
Venuta (A.), Milch kastrierter Kühe 491.
Vernadsky (W.), Sillimanit 465.
Vieth (P.), Zus. d. Butter 70. — Menge d. Fetts. im Butterfette 678. — Butterfettunters. 722. — Entmischung d. Milch beim Gefrieren 356.
Vignon (L.), Analyse industrieller Wässer 127.
Villard, Ätherhydrate 428. — Neue Gashydrate 505.
Ville (G.), Empfindlichkeit d. Pflanzen 450.

Villon (A.), Fabrikation entfärbter Gerbstoffe 189.
Vincent (C.) u. Delachanal, Hydrogenierung d. Sorbins u. Oxydation d. Sorbits 336.
Violettte (C.), Butter- u. Margarin 676. — Optische Analyse d. Butter 677.
Vitali (D.), Analyse d. Schwefelwässer 166. — Maßanalytische Best. d. Silbers 168. — Entfärbungsvermögen d. Metallsulfide, auf d. Unters. künstl. Farbstoffe im Weine angewandt 797.
Vité (F.), Kritische Studien üb. d. Best. d. Caffeïns im Thee 274.
Vivien (A.), siehe: Lefranc (A.).
Vizern (M.), Best. d. Fettes in d. Milch 1034.
Vogel (J. H.), siehe: Lehmann (F.).
Volhard (J.), Oxydation d. Cyankaliums durch Permanganat 910.
Vogt (G.), Zus. d. Thone u. Kaoline 258. — Zus. d. Porzellanthone 834. — Olkermanit 836.
Vorce (D.), siehe: Keep (J.).
Vortmann (G.), Best. d. Mangans 676. — Best. d. Salpeters. 773. — Siehe: Messinger (J.).
Vortmann (G.) u. Borsbach (E.), Mercurikobaltammoniumsalze 735.
Vulpius (G.), Prüfung v. Diuretin 27.

Waage (Th.), Bildg. d. Phloroglucins in d. Pflanzen 1017. — Nachw. d. Gerbstoffe in d. Pflanze 1030.
Wachtel (B.), Acetylzahlen einiger Fette 279.
Wagner (G.), Camphenglykol 386.
Wahl (R.) u. Henius (M.), Reinhefe aus Amerika 803.
Wahl (W. H.), Elektrolytische Abscheidung v. Platin 360.
Waldbott, Oxydation v. Chinolinderivv. 445.
Walden (P.) u. Kernbaum (A.), Isomerieverhältnisse in d. Stilbengruppe 345. — Siehe: Bischoff (C. A.).
Walbach (O.), Terpene 514. — Ersetzbarkeit d. Wasserstoffatome im Methylen 997.
Wallenstein (F.), siehe: Jolles (A.).
Walrand (Ch.), Neuer App. zu kontinuierlicher gleichzeitiger Erzeugung von Generator- u. Wassergas 480°.
Walther (J.), Graphitgänge in zersetztem Gneiß v. Ceylon 20.
Wandesleben, Vork. der oolithischen Eisenerze 536°.
Wanklyn (J. A.) u. Cooper (W. J.), Sauerstoff 773. 792.
Warden (C. J. H.), Rasche Best. d. Harnstoffes im Harn 1034.
Warden (C. J. H.) u. Bose (C. J.), Analyse v. Fleischkonserven 283. 288°.
Warren (H. N.), Galvanische Elemente 225. — Verfälschungen v. Nahrungsmitteln 633. — Darst. v. Boraxglas 862. — Trennung v. Zinn u. Antimon 927.
Warren (Th. T. P. B.), Prüfung v. Ölen u. Fetten 479. 532. 679. 979.
Warrington (R.), Chem. Wrkg. einiger Mikroorganismen 66.
Wassilieff (M.), s.: Menschutkin (N.).
Waterhouse (J.), Direkte Darst. v. Diapositiven durch Entwicklung 983.
Wauters (J.), Fälschungen in Belgien 164.
Weed (W. H.), Gasemanationen d. Death Gulch 266. — Diatomeenlager im Yellowstone-Park 266.
Wegner, Dextran 1000.
Weigmann (H.), Säuerung d. Rahmes mittels Bakterienreinkulturen 356. — Lochbildg. u. Blähung d. Käse 759.
Weigle, Nachw. d. Saccharins 28.
Wein (E.), Salvatorsaison 803.
Weinschenk (E.), Mineralsynthese 405.
Weirich (J.), Unterscheidung d. Weinfarbstoffe 274.
Weld (F.), Lindsay (J. B.), Schnelle (W.) u. Tollens (B.), Sulfitlauge 871.
Wells (H. L.), siehe: Dana (E. S. E.).
Welter (A.), siehe: Claus (A.).
Wendt (G.), Isomerie 196.
Wenjukoff (P. N.), Sphärolith-Tachylit 844.
Wenzell (W. T.), Ausdehnung nicht flüchtiger Öle 33.
Werenskjold (F.), Zus. v. norwegischem Molkenkäse 210.
Wernecke (M.), siehe: Schmidt (E.).
Werner (A.), Ein zweites Benzoinmonoxim 343. — Zwei stereochemisch isomere Derivv. d. Furfuraldoxims 343. — Siehe: Hantzch (A.).
Wershoven (F. J.), Leitungsvermögen v. Kadmiumsalzen 195.
Weyl (Th.), siehe: Kitasato (S.).
Whitaker (W.), Steinkohlen im südöstlichen England 416°.
Widman (O.), Konst. d. Cumenylpropions. 916. — Umlagerungen d. Propyls in Isopropyl 917. — Siehe: Söderbaum (H. G.).
Wiedemann (E.), Optische Notizen 777.
Wiesner (J.), Wachstum d. Pflanzenzelle 789.
Wilde (H.), Aus d. Laboratoriumspraxis 131. — App. zur konstanten Entwickelung v. Schwefelwasserstoff 369. — Vorlesungsapp. für Wasserstoff u. Kohlens. 729.
de Wilde (P.) u. Reychler (A.), Darst. v. Chlor 494.
Wildermann (M.), Siedetemperaturkurv. 39. 573. — Geschwindigkeit d. Halo-

genierung d. Kohlenwasserstoffe d. Fettreihe 942.
Will (H.), Glycerinprüfung 794. — Best. v. Phenacetin u. Antifebrin 894.
Will (W.) u. Pinnow (J.) Chem. Unters. eines Meteoriten v. Carcote 323.
Willgerodt (C.), Darst. v. Azohydrazinen u. Polyazoverbb. 56. — Stereochemie isomerer Stickstoffverbb. 196. — Reduktionsstufen d. Nitrogruppe 239.
Willgerodt (C.) u. Hermann (B.), Derivv. d. o-p-Dinitrophenylphenylhydrazins 488.
Williams (D.), siehe: Martin (S.).
Williams (G. H.), Cölestine 259. — Hornblende v. St. Lawrence County 262. — Cölestin 406.
Williams (J. F.), Manganopektolith 978.
Wilson (J. A.), Best. von Harz nach Gladding's Methode 127. — Alkoholprobe auf reines Ricinusöl 977.
Windisch (K.), Unters. d. denaturierten Branntweines 614.
Winkler (C.), Reduktion v. Sauerstoffverbb. durch Magnesium 643.
Winogradsky (S.), Nitrifikationsorganismen 110.
Winzer (H.), Campherylmalonsäureester 102.
Wischin (R.), m-Xyloldisulfos. 871.
Witter (H.), siehe: Buchner (E.).
Witt (O. N.), Cyanamine 440. — Theorie d. Färbeprozesses 1039.
Wohl (A.), Kohlehydrate 888.
Wolf (F.), Künstl. Ultramarin 687.
Wolfes (L.), Unters. d. Acetonöles vom Siedepunkte 75—135° 577.
Wolff (L.), Glyoxylpropions. und einige Abkömmlinge ders. 991.
Wolkow (A.), Dehydratation einatomiger Alkohole 41.
Woll (F. W.), Verluste v. Stickstoff in eingesäuerten Futtermitteln 456.
Wollny (E.), Verh. d. atmosphärischen Niederschläge zur Pflanze u. Boden 958. — Einfl. d. Streudecke auf d. Erwärmung u. Durchfeuchtung d. Bodens 964.
Wormley (Th. G.), Nachw. d. Morphins im Harne, Blute u. in d. Geweben 565.
Woroschilsky (J.), Wrkg. d. Urans 453.
Wortmann (J.), Nachw., Vork. u. Bedeutung d. diastatischen Enzyms in d. Pflanzen 821.
Woufsen, Schlempekohle 282.
Wrampelmeyer (E.), Trockenschrank 572.
Wright (A. E.), siehe: Külz (E.).
Wright (C. R. A.) u. Thompson (C.), Ternäre Verbb. 533.
Wülfing (E. A.), App. zur Darst. von Krystallschliffen 535°.
Wulff (G.), Optische Studien an pseudosymmetrischen Krystallen 73.
Wulff (L.), Krystallstrukturtheorie 834.
Wunder (J.), Zur Geschichte d. Ultramarins 616°.
Wyatt jun. (H.), Chloroform u. Chloroformw. als Präservative 832.
Wynne (W. P.), siehe: Armstrong (H. E.).
Wyrouboff (G.), Unterss. an Krystallen mit Zirkularpolarisation 595. — Krystallform einiger unterschwefligsaurer Salze 686. — Krystallform des Ammoniumchromates 688. — Krystallform d. Kadmiumoxalatonitrates 688. — Krystallform d. beiden Naphtole 697. — Erwiderung 714.

Yeates (W. S.), Neue Fundorte von Phenakit 262.
Young, Im Benzol substituierte Methylhydrindone 312.

Zaloziecki (R.), Best. d. Ferrocyans in gebrauchten Gasreinigungsmassen 27.
Zanetti (C. U.), Synthese d. c-Äthylpyrrols 949. — Siehe: Ciamician (G.).
Zatti (C.) u. Ferratini (A.), Acetylderivv. d. Indols 57. — β-Indolearbons. 389. — Nitrosoindol 389. — Methylierung d. Indols 390. — Einw. v. Methyljodid auf Hydro-α-methylindol 554.
Zaunschirm (H.), Analyse d. Cellaloids 261.
Zeisel (S.), siehe: Herzig (J.).
Zenoni (M.), Brenzschleims. u. Dehydroschleims. 743. — Einw. v. Methyljodid auf Furfurylamin 744.
Zecchini (M.), Nachw. der Nitrate im Weine 25.
Zeeden (A.), Thiol u. Ichthyol 830.
Zelinsky (N. D.), Suberon 232.
Zelinsky (N. D.) u. Bitschichin (A.), Symmetrische Diäthyl- u. Äthylmethylbernsteinss. 43. — Einw. v. Cyankalium a. α-haloidsubstituierte Fettsäureäther 44.
Ziegler (J. H.), Darst. aromatischer Sulfide 652. — Einw. des Schwefels auf organische Verbb. 653.
Zillner (E.), siehe: Ludwig (E.).
Zincke (Th.), Phenyl-β-naphtylamin II 57. — Hexachlor-α-diketo-R-hexen 139.
Zincke (Th.) u. Kegel (O.), Einw. v. Brom auf Phloroglucin 140.
Zincke (Th.) u. Küster (F.), Einw. v. Chlor auf Brenzkatechin und o-Amidophenol 432. — Wasserstoffgas 988.
Zsigmondy (R.), Chlorhydrindone 312.
Zuco (F. M.), Neues Alkaloid aus Chrysanthemum cinerariae folium 560.
Zulkowsky (K.), Konst. d. Hochofenschlacken u. Cemente 175.
Zulkowski (K.) u. Peters (K.), Orcein 636.
Zuntz (N.) u. Katzenstein (G.), Einw. d. Muskelthätigkeit auf den Stoffverbrauch d. Menschen 153.

II. Sachregister.

Abbildungsmethoden, krystallographische (Jolles, St.) 536°.
Abwässer (Jurisch, K. W.) 160. — aus der chem. Fabrik von A u. B (Ohlmüller) 631. — der landw. Industriezweige (Stift, A.) 631. — d. Stadt Zürich (Schlatter, C.) 919. — Reinigung (Schreib, H.) 888.
Acet-amid, Bildungswärme (Berthelot u. Fogh) 420.
— amido benzylacettoluid (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 439.
— — — benzoylanilid (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 440.
— — chinolin (Kyritz, G. M.) 892.
— — diphenylsulfid (Ziegler, J. H.) 653.
— — trimethylpyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— anilid, Bildungswärme (Berthelot und Fogh) 420. — Darst. (Schroeder, W.) 213.
— anilido-essigsäure (Paal, C. u. Otten, G.) 748.
— — propionsäure (Paal, C. u. Otten. G.) 749.
— bernsteinsäureester (Emery, W. O.) 996.
— bromanilidoessigsäure (Paal, C. u. Otten, G.) 748.
— essig-ester, alkylsubstituierte (Peters, Th.) 92. — Eintritt d. Halogene (Hantzsch, A.) 429. — Einw. v. Alkoholen (Peters, Th.) 93. — Kondensation mit Harnstoff (Ernert, P.) 509. — schwefelhaltige Derivate (Autenrieth, W.) 948.
— — säure-isamylester (Peters, Th.) 93.
— — — isobutylester (Peters, Th.) 93.
— — — methylester (Peters, Th.) 93.
Aceto-camphenylcarbonsäure (Winzer, H.) 103.
— chloranhydrid (Markownikoff, W.) 232.
— dibromhydrin (Aschan, O.) 296.
Aceton, Best. (Collischonn, F.) 978. — Einw. v. Natrium (Freer, P. C.) 869; auf d. Pyrrol (Dennstedt, M.) 95; von Natrium (Freer, P. C.) 46.
— dicarbonsäureäthyläther (Haller, A. u. Held, A.) 995.
Aceton-diessigsäure, Krystallform (Fock, A.) 378.
— öl vom Siedep. 75—135° (Wolfes L.) 577.
Acetonitril, Benzoylderivv. (v. Meyer, E.) 513.
Acetonyl-aceton (Paal, C.) 948.
— phenyl-sulfid (Delisle, A.) 1006.
— — sulfon (Delisle, A.) 1006.
Aceto-phenonaceton (Paal, C.) 948.
— — dioxim (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 298. 549,
Acet-phenylsulfaminäure (Traube, W.) 148.
— toluidoessigsäure (Paal, C. u. Otten, G.) 749.
Acetyl-aceton, Derivv. (Combes, A.) 507. — Einw. d. Aldehyde (Genvresse, P.) 7.
— äthylenphenylhydrazin, Darst. (Michaelis, A.) 864*.
— amido-äthenylamido-carvakrol (Mazzara, G.) 550.
— — — thymol (Mazzara, G.) 549.
— — äthylidenbernsteinsäureester (Emery, W. O.) 996.
— — ameisensäuremethyläther (Klobbie, E. A.) 946.
— — monacetylamidothymol (Mazzara, G.) 550.
— — naphtoësäure (Ekstrand, A. G.) 698.
— — triphenyl-carbinol (Baeyer, A. und Löhr, R.) 142.
— — — methan (Baeyer, A. u. Löhr, R.) 142.
— indol (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 57.
— lävulinsäure, Krystallform (Fock, A.) 378.
— morphin (Danckwortt, W.) 818.
— ostruthin (Jassoy, A.) 819.
— phenylharnstoff (Pinner, A.) 693.
— pikolylfurylalkeïn (Klein, O.) 700.
— pyrrol, Kondensation mit Benzil (Angeli, A.) 49.
— tetraacetyldiamidothymol (Mazzara, G.) 549.
— triäthylresorcin (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 622.

Acetyl-trimethylen (Marshall, T.R. u. Perkin, jr., W. H.) 741.
— — carbonsäure (Marshall, T. R. und Perkin jr., W. H.) 740.
— urethan, Einw. von Phenylhydrazin (Andreocci, A.) 951.
— zahlen, Benedikt's (Lewkowitsch, J.) 171.
Acetylen, Kondensation durch d. Effluvium (Berthelot) 782.
Acidimetrie (Friedburg, L. H.) 166. — Kaliumjodat als Urmafs (Gröger, M.) 324.
Ackererde, Bild. (Müntz, A.) 258; v. NH_3 (Hébert, A.) 114. — Best. des W., Humus u. Schwefels in d. kolloidalen Silikaten (Van Bemmelen, J. M.) 270. — Verlust u. Gewinn an Stickstoff (Pagnoul, A.) 113. — Zus. (Van Bemmelen, J. M.) 453.
Aconitin (Lubbe, A.) 148.
Actinometer (Ballard, E. G.) 864.
Adansoniapapier (Herzberg, W.) 186.
Adenin (Bruhns, G.) 392.
Adipinsäure (Baeyer, A.) 487.
Adipomalsäure (Tanatar, S.) 44.
Ägirin (Brögger, W. C.) 415.
Ägirin-granite (Brögger, W. C.) 410.
— tinguait (Brögger, W. C.) 408.
Äpfel, Fälschung (Coster, Hoorn und Mazure) 635.
— säure, Best. im Wein (Niederhäuser, E.) 172. 476; im Weine (Schneider, M.) 277. 278. — Einw. v. Essigsäureanhydrid a. d. Anilide, Toluide und Naphtalide (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306; auf Natrium- u. Kaliumwolframat (Gernez, D.) 229.
— — dinaphtalid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
— — ditoluid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
— — monotoluid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
— — toluid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
— wein, Färbung (La Biche) 164.
Äthanderivv., Stereochemie (Auwers, K. u. Meyer, V.) 333.
Äthane, hexasubstituierte (Auwers, K. u. Meyer, V.) 333.
Äthenyl-diphenyl-amidin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 308.
— — sulfonphenylsulfid (Laves, E.) 101.
— diphenylureïd (Pinner, A.) 693.
— tetraphenylhexacyanid (Krafft, F. und König, G.) 442.
Äther, Darst. durch Gärung (Jacquemin, G.) 396. — Prüfung auf Reinheit (König, J.) 230. — Verh. gg. Schwefels. (Scholvien, L.) 782.
— bromatus (Fischer, B.) 964.
— explosionen (König, J.) 230.
Äthoxy-benzamidin (Eberhardt, P.) 695.
Äthoxy-benzimidoäther (Eberhardt, P.) 695.
— benzylenanthron (Bach', C.) 751.
— phenyl-dimethyloxypyrimidin (Eberhardt, P.) 695.
— — methyläthyloxypyrimidin (Eberhardt, P.) 695.
— — — oxypyrimidincarbons. (Eberhardt, P.) 695.
— — phenyloxypyrimidin (Eberhardt, P.) 695.
— pyrimidin (Eberhardt, P.) 695.
Äthylacetessig-ester, schwefelhalt. Derivv. (Autenrieth, W.) 948.
— säure (Peters, Th.) 93.
— — amylester (Peters, Th.) 93.
— — isobutylester (Peters, Th.) 93.
— — methylester (Peters, Th.) 93.
Äthyl-amidoameisensäuremethyläth. (Klobbie, E. A.) 946.
— benzyl-amidophosphenylchlorid (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — anilin, Derivv. (Michaelis, A. und Schenk, A.) 1007.
— bromid (Fischer, B.) 964.
— campher (Claisen, L.) 879.
— chinolindicarbonsäure (Meyer, R.) 445.
— chlorid, Hydrat (Villard) 429.
— cyanacetoacetat (Haller, A. u. Held, A.) 995.
— diäthylsulfonbuttersäureester (Autenrieth, W.) 944.
— dimethyl-carbinol, Dehydratation (Wolkow, A.) 42.
— — chinolincarbonsäure (Jungmann) 446.
— diphenylsulfonbuttersäureester (Autenrieth, W.) 944.
— diresorcintetraäther (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 875.
— dithiophenylbuttersäureester (Autenrieth, W.) 944.
— fluorid, Hydrat (Villard) 428.
— guajakol (Marfori, P.) 816.
— hydrastamid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— hydroxybuttersäure (Marshall, T. R. u. Perkin jr., W. H.) 741.
— isophtalsäure (Döbner, O.) 443.
— maleïnsäure (Bischoff, C. A.) 229.
— methyl-bernsteinsäuren, symmetrische (Zelinsky, N. u. Bitschichin, A.) 43.
— — chinolincarbonsäure (Daniel, J.) 445.
— — dimethylchinolin, Oxydation (Waldbott) 445.
— — toluidin, Oxydation (Daniel, J.) 445.
— oxystilbazol (Butter, F.) 701.
— phenylhydrazin, Acetylderivv. (Philips, B. u. Diehl, L.) 32*.
— piperidin (Dennstedt, M.) 689.
— propyl-benzol (Widman, O.) 917.
— — sulfamid (Widman, O.) 917.
— pyrrol (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 297. 548; (Dennstedt, M.) 689. — Synthese (Zanetti, C. U.) 949.

thyl-pyrrylcinnamylketon (Dennstedt, M.) 689.
- sulfinsäure (Autenrieth, W.) 912.
- sulfonisocrotonsäure (Autenrieth, W.) 903.
- thiodinaphtylamin (Kym, O.) 652.
- xylole (Uhlhorn, E.) 432.
thylen-diäthoxydipbenylamin (Bischoff, C. A. u. Trapesonzjanz, Ch.) 351.
- dinaphtylamin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352; (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
- dithiocyanat (Parenti, C.) 50.
- ditolyl-diamin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 305.
- — diamin (Bischoff, C. A. und Hausdörfer, A.) 352.
- guajakol (Marfori, P.) 816.
- phenylhydrazinbernsteinsäure, Darst. (Michaelis, A.) 864*.
tznatron, Darst. (Pennock, J. D. und Bradburn, J. A.) 861. — Krystallisation aus Isobutylalkohol (Göttig, Ch.) 876.
tzungen auf Glas (Müller-Jacobs, A.) 504.
ffinitätskoeffizienten d. aliphatischeu Alkyljodide u. Bromide (Menschutkin, N. u. Wassilieff, M.) 293. — d. Alkylhaloide u. d. Amine (Menschutkin, N.) 573.
inigmatit (Brögger, W. C.) 458.
kerite (Brögger, W. C.) 409. 410.
kermanit (Vogt) 836.
kkumulatoren (Gladstone, J. H. u. Hibbert, W.) 417.
kmit (Brögger, W. C.) 415.
kridine, neue Klasse (Bizzarri, D.) 552.
kridinfarbstoff, gelber, aus Formaldehyd u. Metatoluylendiamin (Leonhardt, A. u. Co.) 864*.
lbit (Brögger, W. C.) 459. 461.
ldehyde, aromatische, Kondensationsprodd., mit aromat. Aminen (Hantzsch, A.) 651. — Einw. v. H_2S (Baumann, E.) 297. — ungesättigte, Einw. v. Blaus. (Johanny, G.) 868.
ldehydobuttersäure (Hantzsch, A.) 141.
ldoxime, Isomerie (Beckmann, E.) 145.
lizarinblaumonosulfosäure (Farbenfabrik. vorm. F. Baeyer u. Co.) 128*.
lkalien, Erkennung u. Best. in Ggw. v. Alkalicarbonaten (Dobbin, L.) 478. — flüchtige (Berthelot) 539. 867. — jodometr. Best. (Gröger, M.) 216. — Verunreinigung durch B_2O_3 (Venable, F. P. u. Callison, J. S.) 472.
lkalimetrie (Friedburg, L. H.) 166. — Kaliumditartrat als Urmafs (Heidenhain, H.) 325. — Kaliumjodat als Urmafs (Gröger, M.) 324.
lkalinitrite, Darst. (Le Roy, G. A.) 329. 422.
lkalische Erden, Best. d. Superoxyde (Kassner, G.) 675.
Alkalisulfite, käufliche (Bothamley, C. H.) 738.
Alkaloide d. Arekanufs (Jahns, E.) 917. — d. Delphinium Staphisagriae (Kora-Stojanow, C.) 625. — freie, Best. (Christensen, A.) 796. — mikrochemische Unterscheidung (Errera, L.) 24. — d. Papaveraceen (Selle, F.) 705. — Unterscheidung v. Ptomaïnen (Ciotto, F. u. Spica, P.) 978. — des Veratrum album (Pehkschen, C.) 446. — Verbb. mit Ferrocyanwasserstoff (Beckurts, H.) 354. — verschiedener Lupinusarten, biologische u. toxische Wirk. (Raimondi, C.) 157. 590. — d. weifsen Nieswurz (Salzberger, G.) 706.
Alkaloid-gehalt, Best. in narkotischen Extrakten (Van Itallie, L.) 477.
— salze, Reaktionen (Colson, A.) 447.
Alkohole, einatomige, Dehydratation (Wolkow, A.) 41. — Verunreinigungen (Mohler, E.) 567. — zweiwertige, vom Isobutyraldehyd derivierende (Swoboda, E. u. Fossek, W.) 867.
Alkoholhydrate, vermeintliche (Pickering, S. U.) 574.
Alkyl-acetessigsäuren (Peters, Th.) 92.
— amidocrotonsäuren (Peters, Th.) 92.
— isophtalsäuren, symmetrische (Döbner, O.) 443.
Allanit (Genth, F. A.) 463.
Allozimmtsäure (Liebermann, C.) 663.
Allyl-cyanbernsteinsäureäther (Barthe, L.) 506.
— desoxybenzoin (Buddeberg, M.) 345.
— guajakol (Marfori, P.) 816.
— hydrastamid (Freund, M. u. Philips, A.) 710.
— hydrasteïn (Freund, M. u. Philips, A.) 710.
— hydrastin (Freund, M. u. Philips, A.) 710.
— reihe, Umlagerungen (Aschan, O.) 296.
Aluminit, neue Varietät (Flug, K.) 840.
Aluminium, Behandlung u. Verwendung 536°. — Best. (Klemp, G.) 606. — im carburierten Eisen (Keep, W. J.) 496. — Einw. d. Schwefels. (Ditte, A.) 202. — Gewinn. in Neuhausen-Schaffhausen 532. — im Giefsereibetriebe (Keep, W. J.) 328°. — Trenn. v. Beryllium (Sestini, F.) 542.
— fabrikation, Fortschritte (Kosmann) 178. 496.
— oxyd, Krystallisation (Hautefeuille, P. und Perrey, A.) 5. 900.
— sulfat, neutrales (Marguerite-Delacharlonny, P.) 422.
Amalgame (Le Blanc, M.) 3.
Amarantit (Genth, F. A.) 595; (Frenzel, A.) 768.
Ameisensäure (Reformatsky, A.) 42. — Best. neben Essigs. u. Butters. (Scala, A.) 566.

Ameisensäure-äthylester (Müller, H.) 231.
Amide, aromatische, Reduktion (Hutchinson, A.) 914. — Bildungswärme (Berthelot u. Fogh) 420.
Amidine (Pinner, A.) 693.
Amido-äthyldipropylmiazin (Schwarze, R.) 336.
— äthyliden-methylbernsteinsäureester (Emery, W. O.) 996.
— — phenylbernsteinsäureester (Emery, W. O.) 996.
— äthylpiperonylcarbonsäure (Perkin jr., W. H.) 559.
— ameisensäuremethyläther (Klobbie, E. A.) 946.
— benzamidocarvakrol (Mazzara, G.) 53.
— benzyl-acetamid (Gabriel, S. u. Jansen, R.) 788.
— — äthylamidophenol (Lellmann, E. u. Boye, H.) 309.
— — alkohol, Derivv. (Söderbaum, H. G.) 439.
— — anilin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 440.
— — benzamid (Gabriel, S. u. Jansen, R.) 788.
— — benzoylanilid (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 440.
— — desoxybenzoin (Buddeberg, M.) 346.
— — piperidin (Lellmann, E. u. Pekrun, H.) 787.
— — toluidin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 439.
— benzylenanthron (Bach, C.) 751.
— chinolin, Säurederivv. (Kyritz, G. M.) 892.
— chinone (Kehrmann, F.) 385.
— chrysen (Bamberger, E. u. Burgdorf, C.) 892.
— dicyansäure (Smolka, A.) 340.
— dimethyl-chinolin (Pictet, A. u. Béguin, W.) 351.
— — inden (Munkert, A.) 311.
— — miazin (Schwarze, R.) 336.
— diphenil-amin (Schöpff, M.) 302.
— — miazin (Schwarze, R.) 336.
— glutarsäure (Wolff, L.) 992.
— gruppe, Ersatz durch die Sulfosäuregruppe (Landsberg, L.) 55.
— kresol (Städel, W. u. Kolb, A.) 1001.
— lepidin (Königs, W.) 754.
— methyl-diätylmiazin (Schwarze, R.) 336.
— — diphenylmiazin (Schwarze, R.) 336.
— naphtocässäure (Eckstrand, A. G.) 697. 699.
— naphtophenanthrazin (Löwe, E.) 752.
— phenetol (Seidel, P.) 874.
— phenol, Einw. v. Chlor (Zincke, Th. u. Küster, F.) 432.
— phenole. Oxydationsprodd. (Fischer, O. u. Hepp, E.) 654.
— phenyl-biazolon (Freund, M. u. Kuh, F.) 658.
Amido-phenylfurfuracrylsäurecyanid (Freund, M. Immerwahr, P.) 659.
— propylbenzoat (Gabriel, S. u. Heymann, Th.) 656.
— stilbazolin (Schuftan, A.) 702.
— tolyloxamsäure (Schiff, H. u. Vanni, A.) 810.
— trimethylpyrogallol (Fock, A.) 40.
— triphenyl-amin (Herz, R.) 744.
— — carbinol (Baeyer, A. u. Löhr, R.) 142. 148.
— — methan (Baeyer, A. u. Löhr, R.) 142.
— zimmtsäuren (Munkert, A.) 312.
Amidoxime, Cyanadditionsprodd. (Nordenskjöld, O.) 57.
Amine, aromatische, Abkömmlinge (Paal, C. u. Otten, G.) 748; Einw. auf d. β-Ketonitrile (Bouveault, L.) 914; Thioderivv. (Kym, O.) 652. — Einw. d. Säurechloride (Pictet, A.) 875. — Sekundäre aromatische, Einw. v. Thionylchlorid (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 876. — Tertiäre aromatische, Einw. v. Phosphorchlorür (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1006; Verbb. mit Essigs. (Gardner, J. A.) 107.
Ammelid (Smolka, A.) 341.
Ammelin (Smolka, A.) 341. — Synthese (Bamberger, E.) 341.
Ammoniak, Best. nach Nessler (Hasen, A. u. Clark, H. W.) 270.
— Best. in Sand u. Abwässern (Hasen, A.) 270.
— Bildg. in d. Ackererde (Hébert, A.) 114; aus freiem Stickstoff (Löw, O.) 82; beim Verbrennen metallischen Magnesiums (Aslanoglou, P. L.) 540. — Verbb. mit d. Haloidverbb. d. Arsens (Besson) 82. — Verbb. mit d. OxybenzoësS., Leitfähigkeit (Berthelot, D.) 34.
— verbb., Austreibung aus der für die Kjeldahl'sche Methode anzuwendenden Schwefels. (Moritz, E. R.) 167.
Ammonium, pyroschwefligsaures (Fock, A. u. Klüss, K.) 940. — salpetrigsaures, katalytische Spaltung (Loew, O.) 900.
— chromat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 688.
— fluotitanat (Piccini, A.) 544.
— verbb., gemischte quaternäre (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 546.
Amphibole (Brögger, W. C.) 457.
Amphibolgruppe (Cross, W.) 262.
Amylamine (Berg, A.) 944.
Amyltrimethylammonium (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 547.
Anaeroben (Kitasato, S. u. Weil, Th.) 336. 820.
Anaesthetika, Einfl. auf d. Assimilation u. Transpiration (Jumelle, H.) 960.
Analcim (Brögger, W. L.) 460. 461. 837; (Klein, C.) 717.

Analyse auf gewogenem Filter (Rüdorff, F.) 1004.
— quantitative (Friedburg, L. H.) 165. 471.
Anatas (Liebetrau, E.) 601.
Andalusit, Fundorte (Gonnard, F.) 717.
Andesite (Clements, J. M.) 720.
Angelicasäure, Einw. v. Brom (Fittig, R.) 741.
Anglesit v. d. Grube Diepenlinchen (Dannenberg, A.) 407.
Anhydride, Bildg. mittels Chlorkohlensäureäthyläther (Otto, R. u. W.) 812.
Anhydroecgonin (Liebermann, C.) 665.
— dibromid (Eichengrün, A. u. Einhorn, A.) 690.
— hydrobromid (Eichengrün, A. u. Einhorn, A.) 708.
Anilido-dinitrophenylmalonsäureester (Jackson, C. L. u. Bancroft, W. D.) 51.
— normalbuttersäure (Nastvogel, O.) 302.
— oxythymochinon (Mazzara, G.) 621.
— propionsäure (Nastvogel, O.) 302.
— propionylanilidopropionsäure (Nastvogel, O.) 303.
— toluchinon (Leicester, J.) 655.
Anilin (Gardner, J. A.) 107. — isozimmtsaures (Liebermann, C.) 663. — Sulfurierung mit primärem Kaliumsulfat (Bischoff, C. A.) 245. — Verbb. mit d. Oxybenzoëss., Leitfähigkeit (Berthelot, D.) 34.
— farbstoffe als Antiseptica (Oesterle, O.) 528. — Anw. als Antiseptica (Carl, A.) 66.
— lacke, Unters. (Stössel, H.) 281.
— salze (Berthelot) 418.
— trisulfosäure (Jackson, C. L. u. Hartshorn, G. T.) 342.
Anilpyrroylbrenztraubens. (Angeli, A.) 384.
Anis, Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 635.
— aldoxim (Beckmann, E.) 146; (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
— — methyläther (Goldschmidt, H.) 441.
— amin (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
Anisylidenpyridylalkin (Schuftan, A.) 701.
Anisol, Chlorderivate (Hugounenq, L.) 342.
— azoxyphenetol (Gattermann, L. und Ritschke, A.) 145.
Anisyl-acetamid (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
— harnstoff (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
— phenylharnstoff (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
Anpassung d. Organismen (Massart, J.) 815.
Anthophyllit v. Franklin (Penfield, S. L.) 970.
Anthracen, Gewinnung aus Petroleum. (Hlawaty, F.) 368. — Schmelzpunkt (Reissert, A.) 423. — Verhalten b. d. Reduktion (Bamberger, E. u. Kitschelt, M.) 107.
Anthrachinon, Bildg. (Friedburg, L. H.) 9. — Schmelzpunkt (Reissert, A.) 423.
Anthracylpiperidin (Lellmann, E. u. Büttner, M.) 110.
Antifebrin, Best. (Will, H.) 894. — Darst. (Schröder, W.) 213. — Nachw. d. Essigsäurerestes (Kottmayer, G.) 218. — Unterscheidg. (Kottmayer, G.) 1030.
Antimon, Best. (van Bylert, A.) 893. —
— Sulfate (Adie, R. H.) 82. — Trennung v. Zinn (Warren, H. N.) 927.
— glanz, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406.
Antipyrin (Grüner, R.) 216; (Millard, J. u. Stark, A. C.) 288°. — Ggw. in eiweifshaltigem Harne (Manseau, A.) 174. — Unverträglichkeit mit Natriumsalicylat (Spica, P.) 672.
— salicylat (Spica, P.) 672. 673.
Antiseptica, neue, für chirurgische Zwecke (Merck, E.) 158.
Antiseptische Wrkg. isomerer organischer Verbb. (Carnelley, Th. u. Frew, W.) 248. 447.
Apatit (Brögger, W. C.) 412; (Lasne, H.) 465. — Ätzfiguren (Baumhauer, H.) 320. — Winkelverhältnisse (Baumhauer, H.) 406.
— gruppe, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 405.
Apiol, Analogie mit Safrol u. Eugenol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 746. — Konst. (Ciamician, G. u. Silber, P.) 483. 550.
Apionylglyoxylsäure (Ciamician, G. u. Silber, P.) 434.
Aplysia punctata, Farbstoff in d. Leber (Saint-Loup, R.) 317.
Apophyllit (Brögger, W. C.) 461. — d. Seifseralpe, Krystallformen (Ploner, P. J.) 971.
Apparat zum Austrocknen (Sydersky, D.) 227. — für Dampfdichtebest. (Harker, J. A.) 897. — zur Entwickelung v. H u. CO_2 (Wilde, H.) 729. — für Gasanalyse (Namias, R.) 721; (Adeney, W. E.) 985. — zum Reagieren in der Kälte u. unter Luftabschluſs (Brühl, J. W.) 225. — zur Sauerstoffentwicklung nach Kassner (Gawalowski, A.) 986.
Arabinose (Steiger, E. u. Schulze, E.) 905. — aus Pfirsichgummi (Stone, W. E.) 233. 649. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 295.
Arabonsäurephenylhydrazid (Fischer, E.) 649.
Aragonit, Pseudomorphose nach Kalkspat (Bauer, M.) 841.
Arak (Sell, E.) 637.
— façon (Polenske, E.) 639.
Arecaidin (Jahns, E.) 917.

Arecain (Jahns, E.) 917.
Arecolin (Jahns, E.) 917.
Arfvedsonit (Brögger, W. C.) 457.
— granite (Brögger, W. C.) 410.
Aromatische Verbb. Änderung durch Luft u. Licht (Bidet, A.) 300.
Aromit (Darapsky, L.) 842.
Arsen, Best. nach d. Marsh'schen Verfahren (Kühn, B. u. Saeger, O.) 270. — elektrolytische Abscheidung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 267. — Vork. in Friedhofserden (Ludwig, E. u. Mauthner, J.) 858.
— bromür, Verbb. mit NH_3 u. PH_3 (Besson) 82.
— chlorür, Verbb. mit NH_3 u. PH_3 (Besson) 82.
— jodür, Verbb. mit NH_3 u. PH_3 (Besson) 82.
— kies v. Goldkronach (v. Sandberger, F.) 843. — v. Wunsiedel (Öbbeke, K.) 406.
— molybdänsäuren, Krystallform (Scheibe, R.) 541.
— säure, Reduktion bei d. Analyse (Gooch, F. A. u. Browning, P. E.) 325.
— vanadinsäuren (Friedheim, C. u. Schmitz-Dumont, W.) 739.
Arseniate, alkalische, Einw. auf Sesquioxyde (Lefèvre, C.) 329.
Arzneien, Bakterien enthaltende (Campbell, H. P.) 157.
Arzneistoffe, Löslichkeit u. Inkompatibilität (England, J. W.) 228°.
Asparagin, Synthese (Piutti, A.) 547.
Aspergillus nidulans, Askosporen, Verh. im Tierkörper (Heider, A.) 66.
Asphalt, Ursprung (Jaccard, A.) 592.
Assimilation d. Bäume mit roten Blättern (Jumelle, H.) 789. — Pflanzen (Kreusler, U.) 584.
Astrophyllit (Brögger, W. C.) 414.
Atakamit (Frenzel, A.) 769.
Atmung d. Pflanzen (Kreusler, U.) 584.
Atropamin (Hesse, O.) 446; (Bender, C. J.) 147; (Schmidt, E.) 625. — Beziehungen zum Cocain (Einhorn, A.) 109.
— ferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Augit (Cross, W.) 268. — Bezüge zwischen Gleitflächen u. Lösungsflächen (Judd, J. W.) 968.
— porphyr v. Ehrwald (Cathrein, A.) 819.
— syenite (Brögger, W. C.) 409.
Auripigment, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406.
Ausdehnung von Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen (Dragoumis, E. J.) 865.
Autodigestion d. Organe (Salkowski, E.) 524.
Azelainsäure (Reformatsky, A.) 42.
Azhydroxyazobenzole (Willgerodt, C.) 240.
Azo-benzoësäure, asymmetrische (Pleskonosow) 239. — symmetrische (Uspensky) 239.
Azo-benzol, Derivv. (Willgerodt, C.) 57.
— cuminsäure (Alexejeff, P. P.) 239.
— farbstoffe (Dahl & Co.) 224*. — Baumwolle, direkt färbende (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 696*. — aus Dioxynaphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 936*. — direkt färbende, aus d. Benzidinsulfodisulfosäure (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 191*; aus Diamidodiphenylenoxyd (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 191*. — gemischte, aus Azoxyanilin u. Azoxytoluidin (Poirrier, A. F. u. Rosenstiehl, D. A.) 191*. — aus α-Naphtylamin (Bischoff, C. A.) 244. — schwarz färbende (Poirrier, A. F. und Rosenstiehl, D. A.) 1016*. — violette bis blauviolette, substantive, aus 1-8-Dioxynaphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 864*.
— hydrazine, Darst. (Willgerodt, C.) 56.
— imid (Curtius, Th.) 913.
— oxybenzoësäure (Uspensky) 239.
— phenin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 663.
— säuren, Chloranhydride (Alexejeff, P. P.) 239.
Azotometer (Heatschel, H.) 897.
Azoxy anisol (Gattermann, L. u. Ritschke, A.) 145.
— azobenzole (Willgerodt, C.) 240.
— phenetol (Gattermann, L. u. Ritschke, A.) 145.
— phenol-äther (Gattermann, L. u. Ritschke, A.) 145.
— — amyläther (Gattermann, L. u. Ritschke, A.) 145.

Bacillen, Färbung d. Geifseln (Trenkmann) 758. — d. malignen Ödems (Kerry, R. u. Fränkel, S.) 629. — d. Milzbrandes, Wrkg. d. positiven konstanten Stromes (Apostoli u. Laquerriere) 252. — der Schweineseuche (v. Schweinitz, E. A.) 759. — d. Typhus, Verh. im Trinkw. (Karlinsky, J.) 252.
Bacillus anthracis, Prodd. d. Stoffwechsels (Martin, S.) 520. — pyocyaneus (Gessard) 113. — roter, im Flufsw. (Lustig, A.) 449. — Tetani (Kitasato, S. u. Weyl, Th.) 396; (Faber, K.) 629.
Backpulver, Fälschung (Coster, Hern und Mazure) 635.
Bakterien d. amerikanischen Swine-Plague (Baccuglia, F.) 564. — anaerobe, Plattenkultur (Blücher, H.) 398. — Artzahl bei d. Beurteilung d. Trinkw. (Miquel, M.) 758. — Beizung u. Färbung d. Geifseln (Löffler, F.) 398. — Einfl. v. Verdauungssekreten (Leubuscher, G.) 820. — Einw. des Chloroforms (Kirchner, M.) 396; kons. Kochsalzlsgg. (de Freytag, C. J.)

449. — Fermentwrkg. (Brunton, L. und Macfadyen) 562. — d. Käses (de Freudenreich, E.) 565. — in d. Luft auf d. Insel Elba (Roster, G.) 14. — d. Milch (Clauss, J.) 518. — pathogene, Wrkg. d. Magensaftes (Hamburger) 564. — Säure- und Alkalibildung (Smith, Th.) 759. —. des Schweinerotlaufes, Widerstandsfähigkeit (Petri, R. J.) 249.
Bakterien feindliche Eigenschaften verschiedener Blutserumarten (Behring u. Nissen, F.) 397.
— gehalt d. Limmat (Schlatter, C.) 919.
— tötende Wrkg. d. Blutes (v. Fodor, J.) 519.
— zelle, pyogene Stoffe (Buchner, H.) 447.
Bakteriologische Verss. (Braatz, E.) 449.
Bakteriologischer Kasten 667.
Bakterioskopische Unterss. d. Trinkw. in Christiania (Schmelck, L.) 517.
Barium, unterschwefligsaures. Chlorbarium (Fock, A. u. Klüss, K.) 900.
— oxyd, Fabrikation (Leigh, H. H.) 495.
— salze, Titration (Soltsien, P.) 217.
— sulfat v. Perkins' Mill (Dana, E. S.) 405.
— superoxyd, Best. (Kassner, G.) 675.
— vanadinat (Weinschenk, E.) 405.
Barkevikit (Brögger, W. C.) 458.
Barysit (Sjögren, A. u. Lundström, C. H.) 840.
Baryt, Biegungsverss. an Kreisplatten (Kiebel, A.) 769. — Trennung, v. Kalk u. Strontian (Lüdeking, C.) 975; v. Strontian (Fresenius, R.) 605.
Baryte, Harzer (Herschenz, O.) 840.
— gruppe, Analyse (Lüdeking, C.) 975.
Basaltgänge in paläozoischen Schichten in Virginia (Darton, N. H.) 261.
Basicität (Hunt, T. S.) 196.
Batatas edulis (Stone, W. E.) 163.
Batterien, sekundäre (Gladstone, J. H. u. Hibbert, W.) 417.
Baumwolle, Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd (Köchlin-Baumgartner, H.) 868. — weifsgebleichte, Einw. v. Anilin (Lipkowski, St.) 805.
— samenkuchenfett (Stellwaag, A.) 256.
Begräbnisplätze (Petri) 668.
Beharrungsfutter (Henneberg, W. u. Pfeiffer, Th.) 924.
Behenolsäure, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 782.
Behensäure (Piotrowski, S.) 742. — Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 782.
Beleuchtungsmaterialien, Verbrennungswärme (Cramer, E.) 15.
Benzaldehyd, Einw. v. N_2O_3 (Friedburg, L. H. u. Mandel, J. A.) 9. — gechlorte Abkömmlinge (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1002. — Kondensation mit Cyanessigäther (Carrick, J. T.) 434.
Benzaldoxim (Beckmann, E.) 145; (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1003. — dimolekulares Isomeres (Behrend, R. u. König, E.) 308.
Benzal-hydrazinessigsäure (Curtius, Th.) 914.
— lävulinsäure (Erdmann, H.) 206.
Benzamid, Bildungswärme (Berthelot und Fogh) 420. — salicylsaures (Pinner, A.) 694.
Benzamidin, Einw. auf aromatische Orthooxysäureäther (Pinner, A.) 693.
— urethan (Pinner, A.) 696.
Benzamidnatrium (Curtius, Th.) 916.
Benzanilid, Bildungswärme (Berthelot u. Fogh) 420.
Benzenylamidothiophenol (Wallach, O.) 997.
Benzidin, Verbb. (Schiff, H. u. Vanni, A.) 845.
Benzilcarbonsäure (Gräbe, C.) 102.
Benzlävoxim (Erdmann, H.) 206.
Benzochinon, Konst. (Nef, J. U.) 550.
Benzoësäure, Einw. v. N_2O_3 (Friedburg, L. H. u. Mandel, J. A.) 9. — Anhydrid, Darst. (Minunni, G. u. Caberti, L.) 951.
Benzoinmonoxim (Werner, A.) 343. — zweites (Werner, A.) 343.
Benzol, Einw. v. N_2O_3 (Friedburg, L. H. u. Mandel, J. A.) 9. — Gewinnung aus Petroleum (Hlawaty, F.) 368*. — Konst. (Baeyer, A.) 237. 485; (Claus, A.) 509; (Ladenburg, A.) 699. — Wirkung auf Mikroorganismen (Carnelley, Th. u. Frew, W.) 248.
— azo-resorcindimethyläther, Krystallform (Fock, A.) 40.
— — dinaphtylamin (Matthes, P.) 59.
— — naphtyltolylamin (Matthes, P.) 59.
— diazo-benzylanilid (Heusler, F.) 1008.
— — piperidid (Heusler, F.) 1008.
— kohlenwasserstoffe, Styrolverbindungen (Krämer, G. u. Spilker, A.) 1009.
— molekül, Konfiguration (Herrmann, F.) 340.
— sulfinsäure (Autenrieth, W.) 912.
— — äthyläther (Otto, R. u. W.) 812.
— sulfoamidobenzamid (Franke, E.) 513.
— sulfosäure (Landsberg, L.) 55.
Benzo-nitril (Wallach, O.) 997. — Einw. v. N_2O_3 (Friedburg, L. H. u. Mandel, J. A.) 9.
— phenone, halogenierte, Oxime (Auwers, K. u. Meyer, V.) 311.
— pinakolin, Konst. (Delacre, M.) 878.
Benzoyl-acetonitril (v. Meyer, E.) 513.
— äthylisobernsteinsäure (Paal, C.) 998.
— ameisensäure (Glücksmann, C.) 579.
— amido-nitrocarvacrol (Mazzarra, G.) 53.
— — trimethylpyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— amyl-isobernsteinsäure (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— — propionsäure (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— azimid (Curtius, Th.) 913.
— benzalhydrazin (Curtius, Th.) 913.
— carbazol (Bizzarri, D.) 553.
— cyamid (Buddéus, W.) 486.

Benzoyl-dinitrocarvacrol (Mazzarra, G.) 53.
— ecgonin, Krystallform (Fock, A.) 378.
— guajakol (Marfori, P.) 817.
— isamylpropionsäure (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— isobernsteinsäure (Paal, C.) 998.
— ostruthin (Jassoy, A.) 819.
— thiodinaphtylamin (Kym, O.) 652.
Benzyl-äthylhydroxylamin (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 8.
— anthracen (Bach, C.) 107.
— — monosulfosäure (Bach, C.) 107.
— anthranol (Bach, C.) 751.
— bernsteinsäure (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
— campher (Claisen, L.) 870.
— cyanid, Substituierbarkeit d. Methylwasserstoffatome (Buddeberg, M.) 345.
— dihydroanthranol (Bach, C.) 751.
— dimethylbernsteinsäuren (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
— furfuryl (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
— hydroxylamin (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 7.
— methylbernsteinsäuren (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
— — carboxyglutarsäure (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
— — glutarsäure (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
— nitrobenzylhydroxylamin (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 8.
— oxanthranol (Bach, C.) 107. 751.
— propylnitramin (Thomas, J. C. A. S.) 137.
Benzylenimid (Lellmann, E. u. Pekrun, H.) 787. — Bildungsweise (Lellmann, E. u. Pekrun, H.) 787.
Benzylidenanilin (Hantzsch, A.) 651.
— chinolincarbonsäure (Meyer, R.) 445.
— lepidinsulfosäure (Buch, A. u. Königs, W.) 754.
Berberal (Perkin jun., W. H.) 559.
Berberilsäure (Perkin jun., W. H.) 558.
Berberin (Perkin jun., W. H.) 558.
Bergmannit (Brögger, W. C.) 461.
Bernardston-Schichten (Emerson, B. K.) 973.
Bernsteinsäure, substituierte, Leitvermögen (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 334.
— rhodamine, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 287*.
Beryllerde, Krystallisation (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716.
Beryllium (Krüss, G. u. Moraht, H.) 784. 989. — Silikatverbb. (Hautefeuille. P. u. Perrey, A.) 716. — Trennung v. Aluminium (Sestini, F.) 542.
— phosphate (Ouvrard, L.) 203.
— salze, Eigenschaften (Sestini, F.) 542.
— sulfat (Wulff, G.) 78.
— silikate (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 330.
Betelblätteröl (Kemp, D. S.) 62.
Betol als Antiseptikum (Grenouillet, A.) 760.
Bezeichnungsweise, chemische (Hunt, T. S.) 196.
Bidioxymethylenindigo (Liebermann, C. u. Haber, F.) 102.
Bienenwachs (Buisine, A. u. P.) 220.
— Bleichen (Buisine, A. u. P.) 934. — Prüfung auf Pflanzenwachs (Röttger, H.) 895.
Bier, Fälschung (Naïdénovitch, A. J. u. Karastojanow, Ch.; Coster, Hoorn u. Mazure) 829; (Mansfeld, M.) 889. — Nachw. v. Hopfensurrogaten (Allen, A. H. und Chattaway, W.) 798. — Pasteurisieren (Regel, A.) 190*. — stickstofffreie Extraktstoffe (Lintner, C. J.) 804. — Zus. (Elion, H.) 182. 183.
— bereitung, Sammlung d. Kohlens. (Haas, L.) 568°.
— brauerei (Jodlbauer, M. u. Lintner sen., C.) 368°.
— würze, scheinbare Zunahme d. Dextringehaltes (Bau) 361.
— — scheinbare Zunahme d. Dextringehaltes während d. Gärung (Bau, A.) 863.
Biguanidverbb., Analyse (Freydl, J.) 166.
Biophen (Levi, L. E.) 949.
Biotit (Kemp, J. F.) 263.
Bipolartheorie (Wulff, L.) 834.
Birkenöl, Zus. (Power, F. B.) 517.
Bismarckbraunsulfosäuren (Oehler, K.) 233*.
Bisphenylhydrazon (Paal, C.) 948.
Bittermandelöl (Polenske, E.) 639.
Bitumen, Ursprung (Jaccard, A.) 592.
Biurete (Smolka, A.) 341.
Blau, Meldola's (Hirsch, R. u. Kalckhoff, F.) 876.
Blei, Best. durch Phosphormolybdänsäure (Beuf, H.) 218; in Zinnlegierungen (Mayrhofer, J.) 27.
— glanz, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406.
— kammerprozeſs, Theorie (Schertel, A.) 928.
— magnesiumchlorid (Otto, R. u. Drewes, D.) 618.
— nitrat als neues Klärungsmittel zu Polarisationszwecken (Herles, J.) 219.
— phosphate (Ouvrard, L.) 203.
— saurer Kalk, Anw. (Kassner, G.) 933.
— superoxyd, Krystalle (Michel, L.) 688.
— vitriol (Michel, L.) 595.
— weiſs, Darst. (Bronner, P.) 495.
Bleichen, chem. Vorgänge (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 185. — durch Natriumhydrosulfit (Dommergue, G.) 363.
Blütenhüllen (Curtel, G.) 883.
Blut, Alkaleszenz (Swiatecki, J.) 1019. — bakterientötende Wrkg. (v. Fodor, J.) 519; (Bonome, A.) 562. — Best. d. Zuckers (Seegen, J.) 478; (Schenck, F.) 794. — flüssiger Zustand im Organismus (Schmidt, A.) 522. — Nachw. v. Morphin (Wormley, Th. G.) 565. — postmortale Ver-

änderungen (Falk, F.) 959. — spezifische Sauerstoffmengen (Bohr, Ch.) 521. — Transfusion mit Salzlösungen (Marshall, J.) 1020.
Blut-farbstoff, Umwandlungsprodd. (Araki, T.) 11.
— flecken, Unters. (Mussi, U.) 612.
— körperchen, Lecithin- u. Cholesteringehalt (Manasse, P.) 10. — rote (Hamburger, H. J.) 938.
— krankheit (Nessler, J.) 224°.
— serum, bakterienfeindliche Eigenschaften (Behring u. Nissen, F.) 397; (Buchner, H.) 958.
— zellen, rote, Aufbewahrung (Mihájlovits, N.) 773.
Boden, Bewegung d. W.'s (King, F. H.) 762. — Einfl. d. Streudecke auf d. Erwärmung u. Durchfeuchtung (Wollny, E.) 964. — Verwitterung (Stoklasa, J.) 253.
— analyse (Mayer, A.) 891.
— arten in Kasan, Samara, Ufa, Perm u. Wjatka (Korschinsky, S.) 192°.
— luft (Ebermayer, E.) 763.
Bohnenfett (Stellwaag, A.) 255.
— schrot, Verdaulichkeit (Lehmann, F. u. Vogel, J. H.) 922.
Bor, Vork. im Pflanzenreiche (Hotter, E.) 316.
Boracit, Darst. auf nassem Wege (de Gramont, A.) 322. 968.
Boraxglas, Darst. (Warren, H. N.) 862.
Borsäure, Einfl. auf d. elektrische Leitungsfähigkeit wss. Lsgg. v. Weins. (Magnanini, G.) 685. — Nachw. in Nahrungsmitteln (Jorissen, A.) 608. — Vork. als Verunreinigung in Ätzalkalien (Venable, F. P. u. Callison, J. S.) 472.
— lösungen, elektrische Leitfähigkeit bei Ggw. v. Dulcit (Magnanini, G.) 545; bei Ggw. v. Mannit (Magnanini, G.) 90; in Ggw. mehrwertiger Alkohole (Magnanini, G.) 684.
Botryogen (Darapsky, L.) 843.
Bottlenosenöl (Guldberg, G.) 526.
Bouquet d. gegorenen Getränke (Jacquemin, G.) 181. — Weine (Ravizza, F.) 640; u. Branntweine (Rommier, A.) 181.
Bouteillenstein (v. John, C.) 767.
Bowenit (Mac Mahon, C. A.) 967.
Branntwein, Bouquet (Rommier, A.) 181. — Darst. aus Wachholderbeeren (Behrend, P.) 639. — Definition u. Beurteilung (Fresenius, W.) 284. — denaturierter, Unters. (Windisch, K.) 614. — Fuselgehalt (Behrend) 802. — Verunreinigungen (Strafsmann, F.) 490.
— basis (Polenske, E.) 180.
— brennerei, Fluorwasserstoffverfahren (Soxhlet) 803.
— schärfe (Polenske, E.) 179.
Brasilin (Schall, C. u. Dralle, Ch.) 110.
Brassidinsäure (Piotrowski, S.) 742. — Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
Brauerei, Jahresber. d. Versuchsstation in Chicago (Wahl, R. u. Henius, M.) 803.
Brauerpech, Unters. (v. Milkowski, Z.) 980.
Brechungsvermögen (Buckkremer, L.) 685.
Brenzkatechin, Darst. (Perkin jr., W. H.) 140. — Einw. v. Chlor (Zincke, Th. u. Küster, F.) 432; auf d. Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 157.
Brenzschleimsäure (Zenoni, M.) 743. — gebromte (Bischoff, C. A.) 229.
Brevicit (Brögger, W. C.) 461.
Brillantgrünsulfat, Krystallform (Liwek, Th.) 379.
Bröggerit (Hillebrand, W. F.) 969.
Brom, Best. (Gooch, F. A. u. Ensign, J. R.) 853. — DD. (Perman, E. P.) 537. — Nachw. (Gooch, F. A. u. Brooks, F. T.) 853; (Denigès, G.) 891. — Darst. (Nahnsen G.) 1016*.
— benzol, zweites (Fittica, F.) 99.
— campher, neuer (Marsh, J. E.) 664.
— hexahydroterephtalsäuredimethylester, Krystallform (Muthmann, W.) 425.
— isobernsteinsäure, Einw. alkoholischer Kalilauge (Tanatar, S.) 44.
— isobuttersäureester, Einw. auf Propyl- u. Isopropylmalonsäureester (Bischoff, C. A. u. Tigerstedt, A.) 334.
— nitrobenzol, Verbb. (Jackson, C. L.) 52.
— propionaldehyd (Lederer, L.) 740.
— propionsäure (Lederer, L.) 740.
Brookit (Liebetrau, E.) 601.
Brot, Fälschung (van den Berghe, J.) 634; (Coster, Hoorn u. Mazure) 635; (Mansfeld, M.) 858. 889. — Verunreinigung durch Mucor stolonifer (Röser) 632.
Bruchsteingattungen (Böhme) 368°.
Brucin (Beckurts, H.) 61; (Berend, L. u. Stöhr, C.) 882.
Brucinferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Brunnenwässer, eisenhaltige (Proskauer, B.) 825.
Buchweizenfett (Stellwaag, A.) 255.
Büffelmilch (Pappel, A. u. Richmond, H. D.) 523. 586.
Bunsenbrenner, neue Form (Meifsner, K.) 730.
Butenyltricarbonsäureester (Bischoff, C. A.) 229.
Butter, australische (Schrodt, M.) 163. — Best. (Gorodetzky, J.) 476. — Best. d. Fettes (Pinette, J.) 1012. — Darst. (Fleischmann, W.) 857. — Fälschung (Dragendorff, G.) 492; (Coster, Hoorn und Mazure) 829; (Niederstadt; Mansfeld, M.) 889; (Ambühl, G.) 1016. — Färbung (La Biche) 164. — flüchtige Fettsäuren (Spallanzani, P.) 163; (Besana, C.) 566. — käsige (Krüger, R.) 112. — optische Analyse (Viollette, C.) 677. — Überwachung d. Verkehrs (Bischoff, C.) 70. — Unters. (Viollette, C.)

676. — vegetabilische (Jean, F.) 1011. — Verkehr 827. — Zus. (Vieth, P.) 70.
Butter-fehler (Storch, W.) 69.
— fett, Menge d. Fettsäuren (Vieth, P.) 678. — Unterss. nach Reichert-Wollny's Methode (Vieth, P.) 722.
— säure, Best. in Weinen (Mach, E. und Portele, K.) 327. — Bildg. (Kerry, R. u. Fränkel, S.) 629.
— — ferment, Einw. der Mineralsäuren (Effront, J.) 820.
Butylalkohol, sekundärer, Dehydratation (Wolkow, A.) 41.
— merkaptan, tertiäres (Dobbin, L.) 232. 430.
Butyranilid, Krystallform (Liweh, Th.) 380.
Butyrolaktoncarbonsäure (Wolff, L.) 992. 994.

Caffeïdin (Schmidt, E. u. Wernecke, M.) 817.
Caffeïn, Best. im Thee (Vité, F.) 274. — physiologische Wirkg. (Gley) 792.
Calciothorit (Brögger, W. C.) 413.
Calcit (Liebetrau, E.) 601. — v. d. Grube Diepenlinchen (Dannenberg, A.) 407.
Calciumapatit (Weinschenk, E.) 405.
— carbonat, Dimorphie (Wulff, G.) 78. — Lsg. u. Wiederabscheidung durch Meerw. (Murray, J. u. Irvine, R.) 470.
— chlorid, Zers. durch d. Wärme (Grimshaw, H.) 201.
— chromate, Krystallform (v. Foullon, H. B.) 720.
— plumbat, Anw. (Kassner, G.) 933.
— vanadinat (Weinschenk, E.) 405.
Callose (Mangin, L.) 577. — Farbenreaktionen (Mangin, L.) 475.
Camphen (Wagner, G.) 386.
— glykol (Wagner, G.) 386.
Campher, Best. (Förster, F.) 1032. — Einw. v. Äthyloxalat (Tingle, J. B.) 242. 444; d. Ameisenäthers (Claisen, L.) 878. — Rotationsvermögen (Chabot, P.) 444. — Verbb. mit Phenolen u. Phenolderivv. (Léger, E.) 346.
— chinon (Claisen, L.) 879.
— phenol (Léger, E.) 346.
— resorcin (Léger, E.) 346.
— säureanhydrid, Einwirkung auf Benzol (Burcker, E.) 444.
— salol (Léger, E.) 346.
Campheryl-diamid (Winzer, H.) 103.
— malonsäureester (Winzer, H.) 102.
Cancrinit (Brögger, W. C.) 414.
Cappelenit (Brögger, W. C.) 458.
Caprinylchlorid (Krafft, F. u. König, G.) 442.
Capronsäure, Einw. v. P_2O_5 (Kipping, F. S.) 546.
Caprylchlorid (Krafft, F. u. König, G.) 442.
Carabaya 536*.
Caracolit (Penfield, S. L.) 263.
Carbamincyamid (Smolka, A.) 340.
Carbanil (Aschan, O.) 302.
Carbanilid, Schmelzpunkt (Reissert, A.) 423.
Carbanilido-anisaldoxim (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
— isonitrobenzaldoxim (Goldschmidt, H.) 442.
— nitrobenzaldoxim (Goldschmidt, H.) 442.
Carbazin (Freund, M. u. Kuh, F.) 657.
Carbazokridine (Bizzarri, D.) 553.
Carbazol-blau (Hausdörfer, A.) 350.
— disulfosäure (Bechhold, J.) 345.
Carbixine (Freund, M. u. Kuh, F.) 657.
Carbonyl-amidophenol, Konst. (Gressly, O. u. Nencki, M.) 578; (v. Chelmicki, St.) 873; (Seidel, P.) 874.
— oxyamidophenol (Gressly, O. u. Nencki, M.) 578.
Carbo-pyrrolsäure (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 549.
— thialdin, physiologische Wirkg. (Mazzetti, C.) 588.
Carboxy-mesaconsäure (Bischoff, C. A.) 229.
— methylamidoameisensäuemethyläther (Klobbie, E. A.) 946.
Carvacrol, Derivv., Konst. (Mazzara, G.) 549. — Derivv., Konst. (Mazzarra, G.) 53.
Carvoxim, Krystallform (Beyer, P.) 489.
Caseïn (Béchamp, A.) 452.
Cassia, Fälschungen (Bischoff, C.) 491.
— öl, Prüfung (Hirschsohn, E.) 327.
Celluloïd (Zaunschirm, H.) 281; (Schulze, E.) 649. — Farbenreaktion (Mangin, L.) 475. — nitrierte (France, J. R.) 31*. — Verh. gegen erhöhte Temperatur u. erhöhten Druck bei Ggw. v. Natronlauge (Tauss, H.) 187.
Cementbildg., natürliche, bei Caira (Sickenberger, E.) 19.
Cemente, Konst. nach Kosmann's Hydratisationstheorie (Zulkowsky, K.) 175.
Cera alba u. flava (Dieterich, E.) 212.
Cerotinsäure, Darst. (Marie, Th.) 812. — Oxydation durch Kaliumpermanganat (Marie, Th.) 740; durch Salpetersäure (Marie, Th.) 505.
Cerussit v. d. Grube Diepenlinchen (Dannenberg, A.) 407.
Chabasit (Gonnard, F.) 714; (Klein, C.) 717.
Chelidonin (Selle, F.) 706.
Chinaldincarbonsäure (Meyer, R.) 445.
Chinazoline (Gabriel, S. u. Jansen, R.) 788.
Chinidinferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Chinin (Hesse, O.) 206.
— ferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Chinolin (Gardner, J. A.) 107. — gebromte Derivv. (Claus, A. u. Welter, A.) 557.
— abkömmlinge, Verh. zu Jodmethyl (Decker, G. K.) 245. — Oxydation (v. Miller, W.) 444.
Chinolyl-acetaldehyd (Carlier, E. u. Einhorn, A.) 703.
— acetylen (Carlier, E. u. Einhorn, A. 703.
— essigsäure (Carlier, E. u. Einhorn, A.) 703.

Chinolylessigsäure-aldehyd (Carlier, E. u. Einhorn, A.) 703.
— glycerinsäure (Carlier, E. u. Einhorn, A.) 704.
— propionsäure (Carlier, E. u. Einhorn, A.) 703.
Chinon-dinitranilid (Leicester, J.) 654.
— imide (Kehrmann, F.) 385.
— methylphenazin (Leicester, J.) 655.
— phenotolazin (Leicester, J.) 655.
— pyromellithsäuremethyläther (Nef, J. U.) 236.
Chinone, Einw. auf Diamine (Leicester, J.) 654.
Chlor, Best. in Gemischen v. Alkalichloriden u. Jodiden (Gooch, F. A. u. Mar, E. W.) 24. — Darst. (Reychler, A.) 32*; (de Wilde, P. und Reychler, A.) 494; (Nahnsen, G.) 1016*. — flüssiges (Knietsch, R.) 809. — Nachw. (Gooch, F. A. und Brooks, F. T.) 853; (Denigès, G.) 891. — Wirkung auf W. (Pedler, A.) 329.
— ameisensäureäthylester (Müller, H.) 231.
— ammonium, Fabrikation (Dubosc und Henzey) 480*.
— anil (Nef, J. U.) 235.
— benzaldehyd (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1003.
— benzaldoxim (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1003.
— benzoyl, Einwirk. auf Natriumcyamid (Buddéus, W.) 486.
— butyronitril (Gabriel, S.) 662.
— crotonsäuren (Autenrieth, W.) 903.
— kalk, Darst. (Pennock, J. D. u. Bradburn, J. A.) 861. — Wertbest. (Vanino, L.) 776.
— kohlensäureäthyläther, esterifizierende Wrkg. (Otto, R. u. W.) 812.
— malonsäureäther (Paal, C. u. Otten, G.) 748.
— methylalkohol (Lösekann, G.) 814.
— schwefel, volum. Analyse (Le Roy, G. A.) 1027.
— wasser, Darst. und Prüfung (Salzer, Th.) 471.
Chloral-imid (Béhal und Choay) 94.
— phenylacetamid (Purgotti, A.) 56.
Chlorate, jodometrische Best. (de Koninck, L. L. u. Nihoul, A.) 530.
Chloride, maßanalytische Best. im Harn (Corvi, A.) 795.
Chloroformwasser als Präservativ (Burnett, J. F. u. Wyatt jun., H.) 832.
Chlorophyll-funktion (Timiriazeff, C.) 315.
— körner, Umwandlung (Chodat, R.) 399.
Cholerabacillus (Schiller) 163; (Karlinsky, J.) 450. — im Boden (de Giaxa V.) 519. — Lebensfähigkeit im W. (Sirena, S.) 519. — Verhalten in reinem Quarz- und reinem Marmorboden (Manfredi, L. und Serafini, A.) 448.
Cholerabakterien, die durch d. Wachstum ders. entstehenden chem. Umsetzungen (Petri, R. J.) 630.
Choleravibrionen, Tenacität (Karlinsky, J.) 450.
Cholesterin (Obermüller, K.) 1018. — Bildung in Keimpflanzen (Schulze, E.) 400. — Ggw. in d. Samen d. Melonen (Forti, C.) 581. — Der roten Blutkörperchen (Manasse, P.) 10.
— fette, Nachweis (Liebreich, O.) 149.
Cholin (Jahns, E.) 917.
Christobalit (Mallard, E.) 18. 835.
Chrom, Darst. (Glatzel, E.) 940.
Chromate (Lachaud, M. u. Lepierre, C.) 6. — Titration (Soltsien, P.) 217.
Chrombasen, Konst. (Jörgensen, S. M.) 543.
Chromojodate (Berg, A.) 331.
Chromsesquibromid (Recoura, A.) 5. — Isomere Zustände (Recoura, A.) 84.
Chrysanthemin (Zuco, F. M.) 560.
Chrysen (Bamberger, E. u. Burgdorf, C.) 390.
— säure (Bamberger, E. u. Burgdorf, C.) 391.
Chrysidine (Pictet, A. u. Erlich, S.) 350.
Chrysochinon (Bamberger, E. und Burgdorf, C.) 391. — Derivv. (Bamberger, E. u. Burgdorf, C.) 391.
Chrysoketon (Bamberger, E. u. Burgdorf, C.) 391.
Cichorie, Erkennung (de Molinari) 358. — Fälschungen (Bischoff, C.) 491; (Van den Berghe, J.) 634.
Cinchomeronsäure (Strache, H.) 60.
— dianilid (Strache, H.) 60.
— phenylimid (Strache, H.) 60.
Cinchonidin (Hesse, O.) 206.
— ferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Cimol, Oxydation (Wallach, O.) 514.
— säure (Wallach, O.) 514.
Cinnamenyl-akrylsäure, Oxydation (Döbner, O.) 443.
— cocaïn, Krystallform (Fock, A.) 378.
Citraconanil (Reissert, A.) 136; (Anschütz, R.) 869.
Citraconsäure, Synthese aus Propenyltricarbonsäureester (Bischoff, C. A.) 228.
Citronensäure, Bestimm. in Pflanzenteilen (Claassen, E.) 326.
Citronensaure Salze, Destillationsprodukte (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 230.
Cleveït (Hillebrand, W. F.) 969.
Cocaïn (Poulsson, E.) 960. — Beziehungen zum Atropin (Einhorn, A.) 109. — charakteristische Reaktion (Ferreira da Silva) 676. — Krystallform (Fock, A.) 378
— chromsäureverb. (Müller, W.) 818.
— Doppelsalz (Müller, W.) 818.
— ferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Codeïn als Narkotikum (Kobler, G; Löwenmeyer, M.) 666.
— salze (Schmidt, E.) 818.

Cölestin (Liebetrau, E.) 601. — v. Mineral County (Williams, G. H.) 259. 406.
Cognakessenz (Polenske, E.) 179.
Colchicumgift (Jacoby, K.) 216.
Colophonium, Destillation im Vakuum (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 242.
Columbit (Genth, F. A.) 711.
Condurangin (Inkna, G.) 671.
Coniceïne (Lellmann, E.) 353. 1009.
Coniinferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Connellit (Penfield, S. L.) 263. 264.
Conydrin, Synthese (Alexander, H.) 708.
Copiapit (Frenzel, A.) 768.
Coquimbit (Frenzel, A.) 769.
Cordierit (v. Sandberger, F.) 843.
Cossyrit (Brögger, W. C.) 458.
Cotumit (Frenzel, A.) 769.
Couseranit, pyrenäischer (Frossard, Ch. L.) 717.
Crotonöl (v. Hirschheydt, E.; Reuter, L.) 214.
— säure (v. Hirschheydt, E.) 214.
Crotonsäuren, Sulfoderivv. (Autenrieth, W.) 902.
Crotylpyridin (Matzdorff, A.) 701.
Cumaron, Verh. (Bizzarri, D.) 955.
Cumenylpropionsäure, Konst. (Widman, O.) 916.
Cuminil, isomere Dioxime (Hoffmann, E.) 311.
Cumol, Gewinnung aus Petroleum (Hlawaty, F.) 368*.
Cuprit, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406; (Arzruni, A.) 407.
Cyan, Best. (Leybold, W.) 501; im Leuchtgase (Leybold, W.) 531. — In d. Gasfabrikation (Leypold, W.) 500.
— acetessigäther (Haller, A. u. Held, A.) 995.
— aceton, Berichtigung (Hantzsch, A.) 297.
— sogenanntes (Hantzsch, A.) 46.
— acetophenon (v. Meyer, E.) 513.
— amid, Derivv. (Smolka, A.) 840.
— amine (Witt, O. N.) 440; (Hirsch, R. u. Kalckhoff, F.) 876.
— benzyl-amin (Day, A. W. und Gabriel, S.) 662.
— — chlorid (Day, A. W. u. Gabriel, S.) 661.
— — chlorid, Krystallform (Fock, A.) 378.
— — merkaptanmethyläther (Day, A. W. u. Gabriel, S.) 662.
— bernsteinsäure-äther, neue Synthese mit Hilfe dess. (Barthe, L.) 506.
— — methyläther (Barthe, L.) 506.
— essigäther, Kondensation mit Benzaldehyd (Carrick, J. T.) 434. — Synthesen (Haller, A.) 339.
— thioharnstoffe, dialkylierte (Hecht, O.) 138.
— tricarballylsäuremethyläther (Barthe, L.) 506.
— verbb., Additionsprodd. (Smolka, A.) 341. — Darst. (Bergmann, E.) 815. — Oxydation (Smith, J. H.) 674.
Cyanursäure, Synthese (Bamberger, E.) 341.
Cyclamin (Monnet, S.) 185; (Tufanow, N.) 215.
Cynorrhodon, Samen (Schneegans) 529.
Cyste, hydatische, Zus. d. Fl. (Röser) 666.
Cytisin (Gerrard, A. W. u. Symons, W. H.) 245.

Dachschiefer, Analyse (Reverdin, F. und de la Harpe, Ch.) 598. — v. Valais (Duparc, L. u. Radian, J.) 323.
Dampfdichte, Best. (Schall, C.) 134; (Krause, A. u. Meyer, V.) 373; (Harker, J. A.) 897. — manometrische Best. (Müller, F. C. G.) 730.
Dampfspannung essigsaurer Lagg. (Raoult, F. M. u. Recoura, A.) 3.
Dampfspannungen v. Lagg. (Raoult, F. M.) 298.
Danalith (Brögger, W. C. und Bäckström, H.) 837. 838.
Darmsaft, physiologische Bedeutung (Bastianelli, G.) 588.
Darmtyphus (Almquist, E.) 590.
Datolith (Brögger, W. C.) 413; (Lüdecke, O.) 840.
Daturin (Bender, C. J.) 147.
— säure (Gérard, E.) 506.
Dauerlab (Kretzschmar, M.) 756.
Dehydracetsäure (Feist, F.) 47.
Dehydro-benzyloxanthranol (Bach, C.) 107.
— phenylhydrazon (Paal, C.) 948.
— schleimsäure (Zenoni, M.) 743.
— thiotoluidin (Trautmann, E.) 440.
Dekamethylen-dicarbonsäure (Nördlinger, H.) 427.
— glykoldicarbonsäure (Nördlinger, H.) 428.
Delphinin (Kora-Stojanow, C.) 625.
Delphinium Staphisagriae, Alkaloide (Kora-Stojanow, C.) 625.
Delphinoidin (Kora-Stojanow, C.) 625.
Delphisin (Kora-Stojanow, C.) 625.
Denaturierungsmittel für Branntwein (Windisch, K.) 615.
Desaulesit (König, G. A.) 711.
Desaurine, Molekulargewicht (Meyer, V.) 102.
Desinfektion, durch brennenden Schwefel (Squibb, E. R.) 824. — durch Teerprodd. (Schottelius) 887. — d. Wände mit Kalkmilch (de Giaxa, V.) 823.
Desinfektions-apparate (Roth, O.) 669. — Verh. des Wasserdampfes (Frosch u. Clarenbach) 888.
— kraft v. Wasserstoffsuperoxyd (Althöfer) 517.
— versuche mit Stalljauche (Rieck und Schade) 66.
Desmin (Brögger, W. C.) 461.

Desoxy-benzoin, Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome (Buddeberg, M.) 345.
— furoïn (Macnair, D. S.) 382.
— — oxim (Macnair, D. S.) 382.
Desylacetophenon (Smith, A.) 241. 443.
Dextran (Däumichen; Wegner) 1000.
Dextrin, Gewinnung (Wohl, A.) 339.
Dextrine d. Honigs (v. Raumer, E.) 395. — d. Kartoffelzuckers (v. Raumer, E.) 395.
Dextrose, Best. (Bau, A.) 863.
Diabas (Brauns, R.) 22. — v. Lebring (Hörnes, R.) 319.
— glas (Brauns, R.) 22.
— porphyre (Brögger, W. C.) 410.
— schiefer d. Taunus (Milch, L.) 20.
Diabase (Brögger, W. C.) 410.
Diacetamid (Hentschel, W.) 383.
— natrium (Curtius, Th.) 916.
Diacetyl, Osazon (v. Pechmann, H. u. Dahl, F.) 380.
— aceton (Feist, F.) 48.
— amido-äthenylamidothymol (Mazzara, G.) 549.
— — diacetylamidothymol (Mazzara, G.) 550.
— — monacetylamidothymol (Mazzara, G.) 550.
— carbinol, Essigäther (Combes, A.) 748.
— diphenyldiamidomonooxybenzol (Minunni, G.) 512.
— diphenylpropylamin (Freund, M. und Remse, P.) 660.
— ditolyldiamidomonoxybenzol, $C_{34}H_{34}N_2O_3$ (Minunni, G.) 511.
— hydro-chinon, Krystallform (Fock, A.) 40.
— — chloranilsäureäthyläther (Nef, J. U.) 551.
— morphin (Danckwortt, W.) 818.
Diacyldiamine (Bistrzycki, A. u. Ulffers, F.) 300.
Diäthoxydiphenyl-monoacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 305.
— piperazin (Bischoff, C. A. u. Trapesonzjanz, Ch.) 351.
Diäthyl-äthylenpseudothiohamstoff (Noah, G.) 430.
— allylsulfoharnstoff (Noah, G.) 430.
— amidophosphenylchlorid (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— amylsulfoharnstoff (Noah, G.) 430.
— anilin, Derivv. (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— benzylsulfoharnstoff (Noah, G.) 430.
— bernsteinsäuren, symmetrische (Zelinsky, N. u. Bitschichin, A.) 43.
— dichlormukonsäureäther (Ruhemann, S. u. Elliot, W. J.) 904.
— dimethylensulfon (Baumann, E.) 297.
— glutarimidin (Dietz, R.) 694.
— guanidin (Noah, G.) 430.
— methylcarbinol, Dehydratation (Wolkow, A.) 42.
Diäthyl-phosphorige Säure (Thorpe, T. E. u. North, B.) 94. 282.
— piperidin (Dennstedt, M.) 689.
— propylsulfoharnstoff (Noah, G.) 430.
— pyrrol (Dennstedt, M.) 689.
— sulfoharnstoffe, Derivv. (Noah, G.) 430.
— trimethylenpseudosulfoharnstoff (Noah, G.) 431.
Diamant (Krause, A.) 330.
Diamido-carvacrol (Mazzarra, G.) 53.
— hexan (Tafel, J. u. Neugebauer, A.) 95.
— naphtalin (Löwe, E.) 752.
— naphtoësäure (Ekstrand, A. G.) 698.
— naphtol (Löwe, E.) 752.
— phenazin (Nietzki, R. u. Ernst, O.) 310.
— phenyltolyl, Darst. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co. u. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 896*.
— pyromellithsäuremethyläther (Nef, J. U.) 236.
— thymol (Mazzara, G.) 550.
— triphenylamin (Herz, R.) 744.
Diamine, Oxydationsprodd. (Fischer, O. u. Hepp, E.) 654.
Diaminschwarz auf Baumwolle (Kertész, A.) 806.
Diamylphenylhydrazon (Grimaldi, S.) 553.
Diapositive, Darst. durch Entwickelung (Waterhouse, J.) 983.
Diaspor (Brögger, W. C.) 411.
— führendes Gestein (Lacroix, A.) 770.
Diastase, Nachw. (Wortmann, J.) 821.
— ferment, Wrkg. (Krabbe, G.) 395.
Diatomeenlager im Yellowstone-Park (Weed, W. H.) 266.
Diazo-amide (Meldola, R. u. Streatfeild, F. W.) 656.
— amido-benzol (Heusler, F.) 1008.
— — verbb., trockene Zers. (Heusler, F.) 1008. — wasserlösliche (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 191*.
— benzol, Darst. (Curtius, Th.) 916.
— essigäther, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
— naphtalinmethyltoluid (Meldola, R. u. Streatfeild, F. W.) 657.
— nitrobenzolmethyltoluid (Meldola, R. u. Streatfeild, F. W.) 657.
— propionsäuremethyläther (Curtius, Th.) 916.
— salze, trockene, Darst. (Knövenagel, E.) 878.
— salzgruppe mit einem Phenolreste, intramolekulare Umsetzung (Lellmann, E. u. Boye, H.) 309.
— sulfosäuren, Nachweis (Tobias, G.) 171.
— thiazole (Hantzsch, A.) 56.
— uracil (Behrend, R. u. Ernert, P.) 508.
— — carbonsäure (Behrend, R. u. Ernert, P.) 507.
— verbb. d. aromatischen Reihe (Oddo, G.) 953.
Dibenzallävulinsäure (Erdmann, H.) 206.
Dibenzamid (Krafft, F.) 389.

Dibenzamid-natrium (Curtius, Th.) 916.
— amidylharnstoff (Pinner, A.) 696.
Dibenzoyl-acetessigester (Nef, J. U.) 234.
— acetonitril (v. Meyer, E.) 513.
— diphenyldiamidomonooxybenzol (Minunni, G.) 512.
— dipyrazolonanhydrid (Nef, J. U.) 234.
— hydrazin, symmetrisches (Curtius, Th.) 913.
Dibenzyl (Freund, M. u. Remse, P.) 660.
— dioxyterephtalsäureäther (Nef, J. U.) 235.
— essigsäure (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
— hydroxylamin (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 7.
— malonsäure (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
Dibrom-benzol, Derivv. (Schiff, F.) 911.
— dihydroxynaphtalin (Meldola, R. und Hughes, F.) 665.
— hexahydroterephtalsäuredimethylester, Krystallform (Muthmann, W.) 425.
— hydrin, Konst. (Aschan, O.) 296.
— naphtachinon (Meldola, R. u. Hughes, F.) 665.
— naphtol, Einw. v. Salpeters. (Meldola, R. u. Hughes, F.) 664.
— xylole (Koch, E.) 431.
Dibutylbenzol, tertiäres (Senkowski, M.) 384.
Dicampherresorcin (Léger, E.) 346.
Dicarbonsäure, Pyrazol (Maquenne) 337.
Dichinolyl (Carlier, E. u. Einhorn, A.) 708.
— tetroxim (Kehrmann, F. u. Messinger, J.) 784.
Dichlor-adipinsäure (Ruhemann, S.) 904.
— äther, Kondensation mit d. Kresolen (Brückner, C.) 99.
— benzaldehyde (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1003.
— dimethylbernsteinsäure, Einw. v. Phenylhydrazin (Otto, R. u. Holst, G.) 487.
— mukon-amid (Ruhemann, S. u. Elliott, W. J.) 904.
— — aminsäure (Ruhemann, S. u. Elliott, W. J.) 904.
— — säure (Ruhemann, S. u. Elliott, W. J.) 904.
— — — äthyläther (Ruhemann, S. und Elliott, W. J.) 904.
— naphtaline, isomere (Armstrong, H. E. Wynne, W. P.) 104.
— phenyl-isokrotonsäuren (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1004.
— — parakonsäuren (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1004.
— propionsäure, Einw. v. Phenylhydrazin (Otto, R. u. Holst, G.) 487.
— xylol (Koch, E.) 431; (Claus, A. u. Runschke, G.) 485.
Dicinnamyltoluylendiamin (Bistrzycki, A. u. Ulffers, F.) 301.
Dickinsonit (Brush, G. J., Dana, E. S. u. Wells, H. L.) 260.
Dicyan-benzenylamidoxim (Nordenskjöld, O.) 57.
— diamid (Rathke, B. u. Oppenheim, R.) 146; (Smolka, A.) 340.
— dibenzylamin (Day, A. W. u. Gabriel, S.) 662.
— essigäther (Haller, A.) 339. 340.
— naphtenylamidoxim (Nordenskjöld, O.) 57.
Dierucin, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
Digitonin (Kiliani, H.) 109.
Diglykolsäure, Anhydrid (Anschütz, R.) 990.
Dihydro-apiol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 434.
— benzaldehyd (Eichengrün, A. u. Einhorn, A.) 690.
— chinazolin (Paal, C. u. Krecke, F.) 753; (Gabriel, S. u. Jansen, R.) 788.
— chinolindimethylanilinthiosulfosäureindamin (Lellmann, E. u. Boye, H.) 108.
— diacetyldioxypyromellithsäuremethyläther (Nef, J. U.) 235.
— diamidopyromellithäther (Nef, J. U.) 234.
— dibenzyldioxyterephtalsäureäther (Nef, J. U.) 235.
— dioxyterephtaläther (Nef, J. U.) 234.
— hydrazoline, substituierte (Paal, C.) 616*.
— terephtalsäure (Baeyer, A. u. Herb, J.) 238. — Krystallform (Muthmann, W.) 424.
— — dimethyl-äther, Krystallform (Muthmann, W.) 423.
— — — ester, Krystallform (Muthmann, W.) 423.
— — — — dibromid, Krystallform (Muthmann, W.) 424.
— — — — tetrabromid, Krystallform (Muthmann, W.) 424.
— thenardit (Markownikow, B.) 840.
— trimethylchinolin (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 390.
— oxynaphtalin (Meldola, R. u. Hughes, F.) 148.
— oxystearinsäure (Lewkowitsch, J.) 855.
Diimidonaphtoësäure (Ekstrand, A. G.) 698.
Diiso-butylaminäthyloxalat (Malbot, H.) 619.
— nitrosovaleriansäure (Wolff, L.) 992.
— propyl-aceton (Spitzer, A.) 54.
— — benzole (Uhlhorn, E.) 950.
— — nitramin (Thomas, J. C. A. S.) 137.
Diketone, Reduktionsprodd. (v. Pechmann, H. u. Dahl, F.) 880.
Diketo-hexamethylentetracarbonsäuremethyläther (Nef, J. U.) 236.
— pentamethylene (Hantzsch, A.) 141. — Einw. v. Aminen (Ince, W. H.) 55.
Dilaurylcarbinol (Kipping, F. S.) 546.
Diluvialgeschiebe, märkische (Remelé, A.) 602.
Dimethoxy-diphenylpiperazin (Bischoff, C. A. u. Trapesonzjanz, Cl.) 351.
— pyromellithsäuremethyläther (Nef, J. U.) 235.
— terephtalsäureäther (Nef, J. U.) 235.

Dimethyl-acetylcapronsäure (Kipping, F. S. u. Makenzie, J. E.) 546.
— acetylen (Faworsky, A.) 426.
— äthylamin (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 546.
— äthylen-diamin (Angeli, A.) 46.
— — diaminoxalat (Angeli, A.) 46.
— amido-ameisensäureäthyläther (Klobbie, E. A.) 946.
— — benzolazonaphtalin (Bischoff, C. A.) 244.
— — phenylphosphinsäure (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — phosphenylchlorid (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — phosphenylige Säure (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— amylamin (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 547.
— anilin (Gardner, J. A.) 107. — Derivv. (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — azobenzylpiperidin (Lellmann, E. u. Pekrun, H.) 787.
— bernsteinsäure (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 334.
— caffeïdin (Schmidt, E. u. Wernecke, M.) 818.
— chinolin, Oxydationen (Seitz, F.) 445.
— — aldehyd (Panajotow, G.) 60.
— — carbonsäure (Ohler, L.) 445.
— diacetyl-pentan (Kipping, F. S. und Makenzie, J. E.) 546.
— — pimelinsäure (Kipping, F. S. u. Makenzie, J. E.) 546.
— diäthylammonium (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 547.
— diamylammonium (Collier, N. u. Schryver, S. B.) 546.
— dioxychinon, Krystallform (Fock, A.) 40.
— dioxyglutarsäurelakton, Krystallform (Prendel, R.) 811.
— diphenylsulfocarbacid (Stahl, R.) 389.
— dipropylglykol (Marshall, T. R. u. Perkin jr., W. H.) 741.
— furfuran (Paal, C.) 999.
— glutarsäure (Bischoff, C. A.) 92; (Auwers, K. u. Jackson, L. L.) 136.
— heptamethylen (Markownikow, W.) 243.
— hydrochloranilsäureäthyläther (Nef, J. U.) 551.
— isopropylcarbinol, Dehydratation (Wolkow, A.) 42.
— ketol (v. Pechmann, H. u. Dahl, F.) 380.
— laktamidin (Eschbaum, F.) 695.
— pimelinsäure (Kipping, F. S. u. Makenzie, J. E.) 546.
— pyron (Feist, F.) 48.
— — carbonsäure (Feist, F.) 49.
— pyrrol (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 298. 548.
— — carbonsäureester (Hantzsch, A.) 50.
— — dicarbonsäure (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 549.
Dimethylpyrrolidin (Tafel, J. und Neugebauer, A.) 95.
— strychnin (Tafel, J.) 665.
— tetramethylendiamin (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 298.
— thiophen (Ciamician, C. u. Zanetti, C. U.) 549.
Dinaphthyldiacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 353.
— harnstoffchlorid (Kym, O.) 101; (Kühn, B. u. Landau, N.) 344.
— piperazin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352.
— sulfide (Krafft, F.) 444; (Krafft, F. u. Bourgeois, E.) 880.
— sulfone (Krafft, F.) 444.
Dinitro-carvacrol (Mazzarra, G.) 53.
— chlorazobenzol (Willgerodt, C.) 57.
— dimethylamidodiphenylamin (Lellmann, E. u. Mack, F.) 693.
— methylpyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— naphtol, Konst. (Löwe, E.) 752.
— nitrosochlorazobenzol (Willgerodt, C.) 56.
— phenylchlorphenylhydrazin (Willgerodt, C.) 57.
— phenylphenylhydrazin, Derivv. (Willgerodt, C. u. Hermann, B.) 488.
— pyromellithsäuremethyläther (Nef, J. U.) 236.
Dinitroso-diphenyldiamidomonooxybenzol (Minunni, G.) 513.
— ditolyldiamidomonooxybenzol (Minunni, G.) 512.
Dioptas aus d. französischen Kongogebiete (Jannettaz, E.) 717.
Dioxy-behensäure, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 782.
— chinon (Kehrmann, F.) 385.
— malëinsäure, sogenannte (Hendrixson, W. S.) 44.
— pyromellithsäure (Nef, J. U.) 234.
— — methyläther (Nef, J. U.) 236.
— terephtaläther (Nef, J. U.) 234.
— — äther (Nef, J. U.) 235.
— thiobenzol (Tassinari, G.) 510.
Dipalmitylcarbinol (Kipping, F. S.) 545.
Dipentennitrolbenzylamin, Krystallform (Beyer, P.) 489.
Diphenacyl (Paal, C.) 949.
— acetonessigäther, Krystallform (Liweh, Th.) 879.
— malonsäureester (Paal, C.) 998.
Diphen-azylmalonsäureester, Krystallform (Liweh, Th.) 879.
— succindon (Munkert, A.) 313.
Diphenyl, Einw. v. N_2O_3 (Friedburg, L. H. u. Mandel, J. A.) 9.
— acetonitril (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
— äthylamin (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
— äthylidenäther (Biginelli, P.) 620.

Diphenyl-amin, Derivv. (Nietzki, R. u. Ernst, O.) 809. — Einw. v. N_2O_3 (Friedburg, L. H. u. Mandel, J. A.) 9.
— — blau, Zus. (Hausdörfer, A.) 350.
— — dipikrylchlorid (Herz, R.) 744.
— bernsteinsäuren (Anschütz, R. u. Bendix, P.) 785. — Anhydride (Tillmanns, H.) 147.
— butan (Freund, N. u. Immerwahr, P.) 659.
— butylen (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
— chinolin (Buddeberg, M.) 846.
— diacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 304; (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352. — Schmelpunkt (Reissert, A.) 423.
— — homocarbonsäure (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
— diäthyldiacipiperazine (Nastvogel, O.) 303.
— diamidomonoxybenzol (Minunni, G.) 512.
— dimethyldiacipiperazine (Nastvogel, O.) 303.
— furazan (Wolff, L.) 993.
— furfuran (Perkin jr., W. H. u. Schlösser, A.) 871; (Paal, C.) 999.
— carbonsäure (Paal, C.) 999.
— hydrazin, Derivv. (Stahel, R.) 388.
— methan, Schmelzpunkt (Reissert, A.) 423.
— monoacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 304.
— naphtylamin (Herz, R.) 744.
— oxykyanidin (Pinner, A.) 696.
— piperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 303; (Bischoff, C. A. u. Trapesonzjanz, Ch.) 351.
— propyl-alkohol (Freund, M. u. Remse, P.) 660.
— — amin (Freund, M. u. Remse, P.) 660.
— — harnstoff (Freund, M. u. Remse, P.) 660.
— — phenylthioharnstoff (Freund, M. u. Remse, P.) 660.
— pyrrol (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 549.
— pyrrolpropionsäure (Angeli, A.) 49.
— pyrrylcrotolakton (Angeli, A.) 49.
— succinanil (Anschütz, R. u. Bendix, P.) 786.
— — säure (Anschütz, R. u. Bendix, P.) 786.
— sulfocarbazinsäure (Stahel, R.) 388.
— sulfon-buttersäureester (Autenrieth, W.) 944.
— — monobrompropan (Stuffer, E.) 101.
— tetracipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 304.
— tetrahydrofurfuran (Paal, C.) 1000.
— tricyan-carbonsäure (Krafft, F. u. König, G.) 442.
— — wasserstoff (Krafft, F. u. König, G.) 442.
Diphterie, Ätiologie (Klein) 960. — menschliche (Beck, M.) 897. — d. Tauben (Babes, V. u. Puscarin, E.) 896.
Dipropionyl-naphtylendiamin (Bistrzycki, A. u. Ulffers, F.) 301.
— toluylendiamin (Bistrzycki, A. u. Ulffers, F.) 301.
Dipropylen (Couturier, F.) 295.
Dipropylnitramin (Thomas, J. C. A. S.) 137.
Dipyr, pyrenäischer (Frossard, Ch. L.) 717.
Dipyridyle, methylierte (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 881.
Diresorcin, Erkennung (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 872.
— äthyläther (Herzig, J. und Zeisel, S. 875.
Disazofarbstoffe aus Diamidodibenzylbenzidin und Diamidodibenzyltolidin, Darst. (Dahl & Co.) 190*. — aus Diamidodiphenylenketoxim (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 936*. — echte, für Druck u. Färberei (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 191*.
Dispersion organischer Verbb. (Barbier, Ph. u. Le Roux) 34. 417. 418; (Nasini, R.) 537.
Disthen, Doppelbrechung (Mallard, E. u. Le Chatelier, H.) 713.
Dithio-biazolon (Freund, M. u. Kuh, F.) 658.
— buttersäure (Gabriel, S.) 662.
— dibutyramid (Gabriel, L.) 662.
— naphtol (Grosjean, L.) 444.
— salicylsäuren (v. Heyden, F.) 616*.
Dithymol (Messinger, J. u. Pickeragill, N.) 652.
Ditolyl-diacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 305.
— diamidomonooxybenzol (Minunni, G.) 511.
— harnstoff (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352.
— ketoxim (Goldschmidt, H.) 660.
— piperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 305; (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352.
— sulfoxyd (Parker, H. C.) 900.
Diuretin (Hoffmann, A.; v. Schroeder) 589. — Prüfung (Vulpius, G.) 27.
Dodekahydrotriphenylbenzol (Mellin, E.) 745.
Döglingöl (Guldberg, G.) 526.
Dolomit (Becke, F.) 844. — Tetartoëdrie (Becke, F.) 494.
Doppel-chromate (Lachaud, M. u. Lepierre, C.) 6.
— spatbruch in Island (Hoskyns-Abrahall, J. L.) 967.
Druck im Innern v. Fll. (Fick, A.) 197. — osmotischer (Pickering, S. U.) 35.
— messer (Lux, F.) 480.
Duboisin (Bender, C. J.) 147.
Dünger, Bildg. u. Konservierung (Joulie) 453.

Düngstoffe, Zers. in d. Boden (Müntz, A.) 113.
Düngungsvers. mit Hafer (Desprez) 192°. — mit Koksasche (Passerini, N.) 192°. — mit Gerste (Kinch, E.) 192°. — zu Roggen, Gerste u. Hafer (Thoms, H.) 192°. — mit schwedischen Rüben (Kinch, E.) 192°. — zu Zuckerrübe (v. Proskowetz jun., E.) 192°.
Dünndarmverdauung beim Menschen (Boas, J.) 12.
Dünnschliffsammlung d. Tiroler Eruptivgesteine (Cathrein, A.) 845.
Durdenit (Dana, E. S. E. u. Wells, H. L.) 264.
Dynamit, Analyse (Scheiding, F.) 925.

Ebullioskop (Lespieau, R.) 870.
Ecgonin (Mussi, U.) 516. — Krystallform (Foek, A.) 878. — Oxydation (Liebermann, C.) 665.
Edamerkäse (Ronneberg, E.) 209.
Effluvium (Schützenberger, P.) 291.
Eieralbumin, Einw. v. Glycerin (Grandis, V.) 755.
Eichengerbsäuren (Böttinger, C.) 387. 692.
Eikonogen, braun gewordenes, Wiederherstellung (Pétry, A.) 807.
Eikosihydrotriphenylbenzol (Mellin, E.) 745.
Einschlufsröhren, metallene (Schiff, H.) 998.
Einschmelzröhren, Verschlufs (Pfungst, A.) 482.
Eisen, anorganisches, physiologischer u. therapeutischer Wert (Coppola, F.) 156. — Best. des C (Pettersson, O. u. Smitt, A.) 119; durch Nitrosonaphtol (de Koninck, L. L.) 473; des S (Reinhardt, C.) 79. — Carburierung (Roberts-Austen, W. C.) 504°. — bei höheren Temperaturen (Howard, J. E.) 536°. — kritische Punkte (Osmond, M. F.) 536°. — Reinigung v. Phosphor u. Schwefel (Rollet, A.) 328°. — schmiedbares, Phosphorgehalt (Ledebur, A.) 328°. — Trennung v. Zn (Riban, J.) 120. — bei d. Pflanzenernährung (Spampani, G.) 586. — Unters., internationale Vereinbarungen (Langley, J. W.) 976.
— albuminat (Langkopf, O.) 121.
— erz, Verarbeitung (Stephan, J. A. u. Southerton, R.) 680*.
— — ablagerungen der Sekundärperiode (Bourgeat) 321.
— erze, oolithische (Wandesleben) 536°. — Schmelzen (Bell, L.) 532. — Lager am Hudson (Kimball, J. P.) 464.
— glanz, künstl. (Michel, L.) 717.
— kies (Brögger, W. C.) 411; (Genth, F. A.) 462.
— mennige, Wertbest. (G.) 807.
— natrolith (Brögger, W. C.) 460.
Eisen-oxychloridhydrat, krystallisiertes (Rousseau, G.) 6.
— peptonat (Langkopf, O.), 121.
— saccharat, lösliches, Darst. (Athenstädt, J.) 128*.
— werke d. Gesellschaft v. Denain u. Anzin 536°.
Eiterungserreger, anaerober (Fuchs, M.) 449.
Eiweifs, Best. im Harn (Van Nüys, T. C. u. Lyons, R. E.) 121. — mafsanalytische Best. im Harn (Venturoli, F.) 795. — Nachw. geringer Mengen in Bakterienharnen (Jolles, A.) 611; in Pflanzenteilen (Dahmen, M.) 609. — d. Nahrung, Zers. im Tierkörper (Fick, A.) 12. — Reaktionen (Reichl, C.) 474.
Eiweifskörper, Zers. b. d. Muskelarbeit (Krummacher, O.) 587.
Eiweifsprobe, neue (Jolles, A.) 611.
Elaeolithsyenit, Kontakterscheinungen (Lacroix, A.) 18.
Elaidinsäure (Piotrowski, S.) 742.
Elefantenmilch (Doremus, Ch. A.) 209.
Elektrisierung der bei chemischen od. elektrolytischen Reaktionen entweichenden Stoffe (Brown, J.) 370.
Elektrolytische Trennungen (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 267.
Elektrolyse v. Metallphosphaten (Smith, E. F.) 76.
Elektromotorische Kraft v. Metallsalzen (Speyers, C. L.) 1.
Elemente, galvanische (Warren, H. N.) 225. — neue periodische Eigenschaft (Sutherland, W.) 779.
Elementaranalyse mit Bleichromat (de Roode, R.) 77.
Elizawerke bei Pittsburgh 536°.
Elutionsprodd., Best. d. Aschenbestandteile (Köhler, O.) 687.
Emissionsspektrum schwach leuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe (Eder, J. M.) 192°.
Emmonsit (Hillebrand, W. F.) 264.
Emulgierung durch Harzseife (Collier, H.) 215.
Energie, chemische (Hagemann, G. A.) 85.
Entenwalöl (Guldberg, G.) 526.
Enzym, diastatisches, in d. Pflanzen (Wortmann, J.) 821.
Enzyme, Wirkungsart (de Jager, L.) 247.
Epidot (Brugnatelli, L.) 73; (Bröger, W. C.) 412.
Erbse, Wurzelknöllchen (Prazmowski, A.) 816.
Erbsen, Fälschung (Jürgensen, Ch.) 890. — fett (Stellwaag, A.) 255.
Erdmannit (Brögger, W. C.) 459.
Erdnufskuchenfett (Stellwaag, A.) 256.
Erdöl, ägyptisches (Kast, H. u. Künkler, A.) 932. — Bildg. (Veith, A.) 808. — Trübungen (Veith, A.) 808.

Ergosterin (Tauret, C.) 141.
Erika (Trautmann, E.) 441.
Erucasäure (Piotrowski, S.) 742. — Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
Eruption d. Bandai-san. (Knott, C. G. u. Smith, C. M.) 465.
Eruptivgesteine d. Cabo de Gata (Osann, A.) 19. — d. Capverden (Eigel, F.) 466. — chemische Beziehungen (Rosenbusch, H.) 599. — v. Custer Co. (Cross, W.) 845.
Erythrit, Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 295.
Essenzen, im Handel befindlich (Polenske, E.) 638.
— für Spirituosen (Polenske, E.) 179.
Essig, Fälschung (Mansfeld, M.) 889; (Balzer) 1016.
— gärung, Einw. d. Lichtes (Giunti, M.) 65. — Einwkg. v. künstl. Magensaft (Hirschfeld, E.) 627. — Essigstich (Amthor, K.) 361. — Ester, Bildg. mittels Chlorkohlensäureäthyläther (Otto, R. u. W.) 812. — Verseifung (Kossel, A. u. Obermüller, K.) 380.
Eudidymit (Brögger, W. C.) 460. 461.
Eugenol im Sassafrasöl (Pomeranz, C.) 62.
Eukairit aus Argentinien (Fromme, J.) 259.
Eukolit (Brögger, W. C.) 459.
Eukrasit (Brögger, W. C.) 413.
Eulytin (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837.
Eurhodin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 654.
Eurhodine, Konst. (Kehrmann, F.) 385.
Exalgin, Nachw. d. Essigsäurereste (Kottmayer, G.) 218. — Unterscheidg. (Kottmayer, G.) 1030.
Explosivstoffe (Mac Roberts, G.) 286.
Exspirationsluft, Giftigkeit (Lehmann, K. B. u. Jessen, F.) 14.
Extractum Malti, Best. d. Dextrins (Dieterich, E.) 125.
Extraktionsapparat (Boessneck, P.) 225; (Sestini, F.) 569.
Extraktstoffe, stickstofffreie in Gerste, Malz u. Bier (Lintner, C. J.) 804.

Färbemittel, künstl. aus Trauben (Carles, P.) 181.
Färbeprozefs, Theorie (Witt, O. N.) 1039.
Fächerbacillus (Clauss, J.) 518.
Fälschungen in Belgien (Wauters, J.) 164; (de Molinari) 358; (Van den Berghe, J.) 634. — in Berlin (Bischoff, C.) 491. — in Bulgarien (Naïdénovitch, A. J. u. Karastojanaw, Ch.) 829. — in Dänemark (Jürgensen, Ch.) 890. — in Deutschland (Niederstadt) 889. — in England (Cassal, Ch. E.) 164. — in Holland (Coster, Hoorn u. Mazure) 635; 829. — v. Leinkuchen (Van den Berghe, J.) 634. — d. Nahrungsmittel (Warren, H. N.) 633. — in Österreich-Ungarn (Mansfeld) 358. 889. 1015. — in Rufsland (Dragendorff, G.) 492. — v. Saffran (Mariani, G.) 634. — in St. Gallen (Ambühl, G.) 1015. — in der Türkei (Léfaki, A. u. Apéry, P.) 164; (Apéry, P.) 830. — in d. Vereinigten Staaten (Abbott, S. W.) 164. 635.
Fairfieldit (Brush, G. J., Dana, E. S. u. Wells, H. L.) 260.
Farbenreaktion, Schiff'sche (Müller, O. F.) 1028.
Farbenzerstreuung organischer Verb. (Barbier, Ph. u. Roux, L.) 291.
Farbholzextrakte (Brühl, L.) 416*. — Wertbest. (Schreiner, L.) 616*.
— fabrikation (Beyerbach, E.; Soxhlet, J. H.) 416*; (Feuerlein, C.) 616*.
Farbstoffe, basische, aus der Gruppe d. m-Amidophenolbenzeïns (Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning) 191*. 864*. — beizenfärbender aus Blauholzextrakt u. Nitrosodimethylanilin (Dahl & Co.) 288*. — Bildg. aus Tetrahydrochinolin (Lellmann, E. u. Boye, H.) 107. — Fälschung (Mansfeld, M.) 358. 889. — fremde, Nachweis im Weine (Weirich, J.) 274. — gelbe, aus Dehydrothiotoluidin u. Dehydrothioxylidin (Cassella, L. & Co.) 287*. — Nachw. im Wein (Vitali, D.) 797. — orangegelbe, Darst. (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 936*. — schwefelhaltige, Darst. aus Phtaleïnen (Société Gilliard, P. Monnet & Cartier) 864*. — violetter, aus Gasreinigungsmasse oder Leuchtgas (Gasch, R.) 185.
Faujasit (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837.
Fayalit (Iddings, J. P. u. Penfield, S. L.) 264.
Feigenkaffeefälschung (Mansfeld) 358.
Feldspatbasalte (Clements, J. M.) 719.
Feldspate (Brögger, W. C.) 459. 461.
Ferment, zuckerzersetzendes, im Blute u. im Chylus (Lépine, R. u. Barral) 248.
Fermentationsvorgänge in d. Organen d. Tierkörpers (Nasse, O.) 524.
Fermente, fettspaltende, im Pflanzenreiche (Sigmund, W.) 628. — hydrolytische, physiol. Wrkg. (Hildebrandt, H.) 1024. 1026; (Armstrong, H. E.) 247. — ungeformte, Wirkungsart (de Jager, L.) 246.
Ferricyankalium, Reaktionen (Prud'homme) 783.
Ferrisalze, Reaktion mit Rhodaniden (Krüss, G. u. Moraht, H.) 989.
Ferro-aluminium, Anw. (Van Langhenhove) 536*.
— cyan, Best. in gebrauchten Gasreinigungsmassen (Zaloziecki, R.) 27.

Ferrocyan-verbb., Darst. (Bergmann, E.) 815.
— mangan 328°.
— natrit (Genth, F. A.) 595.
— tellurit (Dana, E. S. E. u. Wells, H. L.) 264.
Fett, Best. in Futterstoffen (Patterson, H. J.) 123. — in d. Milch (Klein, J.) 893. 894. — in Seifen (Saupe, M.) 126. — d. Nahrung, Übergang in d. Milch (Klien) 117. — Resorption (Minkowski, O.) 886.
Fette, Acetylzahlen (Wachtel, B.) 279. — Analyse (Benedikt, R.) 172; (Lewkowitsch, J.) 855. — Best. d. spez. Gew. (Gawalowski, A.) 502. — zur Chemie ders. (Thum, A.) 506. — Futtermittel, Zus. (Stellwaag, A.) 255. — kalorimetrische Unterss. (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 780. — Prüfung (Warren, Th. T. P. B.) 479. 532. 679. 979. — Ranzigwerden (Ritsert, E.) 507. 575. 813.
Fettsäure, neue, aus d. Samen v. Datura Stramonium (Gérard, E.) 505.
— äther, haloidsubstituierte (Zelinsky, N. u. Bitschichin, A.) 45. — Verseifung (Kossel, A. u. Obermüller, K. 380.
Fettsäuren, Einw. v. P_2O_5 (Kipping, F. S.) 545. — kalorimetrische Unterss. (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 780.
Feuerungen, Unters. (Fischer, F.) 850.
Fibroferrit (Darapsky, L.) 843.
Fillowit (Brush, G. J., Dana, E. S. u. Wells, H. L.) 260.
Filteranlagen 535°.
Filtrieren mit Papierbrei (Hucklenbroich, A.) 986.
Filtriergestell (Büchner, E.) 193.
Fischfleisch, Verdaulichkeit (Popoff, M.) 402.
Flamme, violette, durch Kochsalz in Kohlenfeuer (Smith, A. P.) 291.
Flavin (Soxhlet, V. H.) 806.
Fleisch, Entfernung wss. Feuchtigkeit (Hagemann, O. Ch.) 679*. — Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure; Apéry, P.) 830; (Jürgensen, Ch.) 890. — Gefrieren durch Fll. (Schloesing, Th.) 354. — mit ranzigem Geruch (Nocard u. Moulé) 72. — Verdauung bei Schweinen (Ellenberger u. Hofmeister) 151.
— konserven, Analyse (Warden, C. J. H. u. Bose, C. L.) 283. 288°. — Fälschung (Ambühl, G.) 1016.
— vergiftungen (Gaffky u. Paak) 162.
Flüsse, Verunreinigung u. Selbstreinigung (v. Pettenkofer, M.) 535°.
Flüssigkeiten, Niedersinken feiner, fester Partikel (Barus, C.) 224°.
Fluor, Äquivalent (Moissan, H.) 900. — Best. (Offermann, H.) 892.
— aluminium, Dissociation (v. Asbóth, A.) 202. — Elektrolyse (Minet, A.) 84.
Fluor-indine (Fischer, O. u. Hepp, E.) 663.
— natrium, antifermentative Wrkg. (Hewelke, O.) 248.
— scheideverfahren (Lefranc, A. u. L. u. Vivien, A.) 929; (Aulard, A.) 930.
— wasserstoffsäure als Antisepticum (Märcker, M.) 498.
Fluorenhydrüre (Guye, Ph. A.) 623.
Fluoroform (Villard) 505.
Flufseisen, Erzeugung (Paczczolka, L.) 859.
Flufssäure, Anw. in d. Melassebrennerei (Heinzelmann, G.) 639. — Wert zur Vergärung v. Dickmaischen (Heinzelmann, G.) 726.
Flufsspat (Brögger, W. C.) 411. — Anw. in d. Metallurgie (Foehr) 176. — v. Cornwall (Busz, K.) 74.
Flufsthonboden in Rembang (Van Bemmelen, J. M.) 267.
Flufswasser, Nutzbarmachung für Wasserversorgungen (Lindley, W. H.) 67.
Folidolit (Nordenskjöld, G.) 836.
Formaldehyd (Lösekann, G.) 814. — Verwendung (Schwartz, Y. u. Mercklin, H.) 288*.
Formanilid, Alkylierung (Comstock, W. J.) 441.
Formanilido-essigsäure (Paal, C. u. Otten, G.) 748.
— propionsäure (Paal, C. u. Otten, G.) 749.
Formöl, Fälschung (Mansfeld, M.) 1015.
Formsalz, Dörrung (Schrempf, J.) 328°.
Formylkampher (Claisen, L.) 879.
Foroïnoxim (Macnair, D. S.) 382.
Frauenmilchanalysen (Szilasi, J.) 669.
Freyalith (Brögger, W. C.) 413.
Froschlaichpilz (Däumichen, P.) 637.
Früchte, Entfernung wss. Feuchtigkeit (Hagemann, O. Ch.) 679*.
Fruchtsäfte, Fälschung (Mansfeld, M.) 358. 889.
Fucose (Günther, A. u. Tollens, B.) 646.
Fucusol (Bieler, K. u. Tollens, B.) 204.
Fütterungs-normen (Pfeiffer, Th.) 966.
— versuche mit Heringspreßkuchen (Hennings, R. T.) 535°. — mit Milchkühen (Fjord, N. J.) 224°.
Fumarsäure, Amin- u. Anilss. (Anschütz, R.) 945. — aus Maleïns. (Skraup, Z. H.) 575.
— ditoluid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
Furazan (Wolff, L.) 993.
— propionsäure (Wolff, L.) 993.
Furfurakryl-amid (Gibson, H. B. u. Kahnweiler, C. F.) 46.
— säure, Derivv. (Gibson, H. B. u. Kahnweiler, C. F.) 46.
Furfuraldoxim, isomere Derivv. (Werner, A.) 343.
Furfuran, Synthese (Paal, C.) 947. 998.
Furfurbromäthylen (Gibson, H. B. u. Kahnweiler, C. F.) 47.

Furfurdibrompropionsäure (Gibson, H. B. u. Kahnweiler, C. F.) 166.
Furfurol, Best. (Günther, A. u. Tollens, B.) 172. — Bildg., Nachw. u. Verwendung (Nickel, E.) 137. — in d. käuflichen Alkoholen (Lindet, L.) 498. — aus Weizen- u. Roggenkleie (Steiger, E. u. Schulze, E.) 905.
— diphenylhydrazon (Stahel, R.) 388.
Furfurphenylpropyl-alkohol (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
— amin (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
Furfurylamin, Einw. v. Methyljodid (Zenoni, M.) 744.
Furil, Derivv. (Macnair, D. S.) 381.
— dioxim (Macnair, D. S.) 382.
— monoxim (Macnair, D. S.) 381.
— phenylhydrazon (Macnair, D. S.) 381.
— phenylosazon (Macnair, D. S.) 381.
Furoïn, Derivv. (Macnair, D. S.) 381.
— phenylhydrazon (Macnair, D. S.) 382.
Fuselöl, Best. (Fresenius, W.) 284; im Spiritus (Stutzer, A. u. Reitmair, O.) 723. (Traube, J.) 859.
Futtermittel, landwirtschaftliche, künstl. Verdauung (Niebling, R.) 116. — neue (Hennings, R. T.) 258.
— fette, Zus. (Stellwaag, A.) 255.
Futternormen, Aufstellung (Pfeiffer, Th.) 253.
Futterstoffe, verdauliches Eiweifs (Stutzer, A.) 257.

Gadolinerde (Lecoq de Boisbaudran) 687. — Äquivalent (Lecoq de Boisbaudran) 735.
Gadolinit v. Llano County (Goldsmith, E.) 711.
Gärung, Einw. v. NaFl (Hewelke, O.) 248. — reine (Hagen-Show, A.) 184. — d. stärkehaltigen Stoffe (Effront, J.) 183.
Gärungskölbchen in d. Bakteriologie (Smith, Th.) 249.
Gärungsmilchsäure, Bildg. (Kerry, R. u. Fränkel, S.) 629.
Gahnit (Genth, F. A.) 711.
Galaktonsäure, Drehung (Weld, F., Lindsay, J. B., Schnelle, W. u. Tollens, B.) 871.
Galaktose aus Pfirsichgummi (Stone, W. E.) 233. 649.
— diphenylhydrazon (Stahel, R.) 388.
Galaktozymase (Béchamp, A.) 452.
Galle, Einfl. auf d. Pankreasverdauung (Martin, L. u. Williams, D.) 587. — Übergang v. Hämoglobin (Filehne, W.) 790.
Gallenbestandteile, Nachw. im Harne (Jolles, A.) 610.
Gallusgerbsäure, Gewinng. (Gartenmeister, R.) 31*.
Gallussäure (Böttinger, C.) 387. 692.
Galmei, Unters. (Minor, W.) 473.
Gasanalyse (Adeney, W. E.) 985. — technische (Leybold, W.) 77. 529.
Gasdichte, manometrische Best. (Müller, F. C. G.) 730.
Gase, Absorption durch Fll. im Vakuum (Wilde, H.) 131. — Dissociation (v. Helmholtz, R. u. Richarz, F.) 290. — Entwicklung (Borntträger, H.) 572. — Volumetrische Zus. (Lepsius, B.) 133.
Gas-emanationen des Death Gulch (Weed, W. H.) 266.
— entwicklungsapparat (Wilde, H.) 369. — regulierender (Hillyer, H. W.) 130.
— heizapparate, Verschlechterung d. Luft (Knorr, R.) 490.
— heizschlange, verbesserte (Lüdtke, F.) 897.
— hydrate, neue (Villard) 505.
— öfen (Thomson, W.) 932.
— reinigungsmasse, Farbstoff daraus (Gasch, R.) 186.
— volumeter, Anw. zur Tensionsbest. (Rey, H.) 681.
Gefrierpunkte v. Schwefelsäurelsgg. (Pickering, S. U.) 35.
Gefrierpunktserniedrigung (Küster, F. W.) 198.
Gekröselava (Brauns, R.) 22.
Gelatine, verfälschte (Colby, G. E.) 164.
Gemüse, Entfernung wss. Feuchtigkeit (Hagemann, O. Ch.) 679*.
Generatorgas (Walrand, Ch.) 480*. (Schmidhammer, W.) 536*.
Geraniumöl, indisches (Semmler, F. W.) 882.
Gerbextrakte, Einw. v. Phenylhydrazin (Böttinger, C.) 691. — Klärung 1016*.
Gerbstoff, Best. in Rinden (Meyer, G.) 775.
Gerbstoffe in eisernen Gefäfsen (Manstetten, L.) 494. — entfärbte, Fabrikation (Villon, A.) 189. — Nachw. in d. Pflanze (Wasge, Th.) 1030.
Gerhardtit, künstl. (Bourgeois, L.) 714; (Michel, L.) 714.
Gerinnung (Béchamp, A.) 452.
Geroutin (Grandis, V.) 1018.
Gerste, Bestandteile, Einfl. d. Keimung (O'Sullivan, J.) 184. — Blattkeim (Siebel, J. C.) 584. — Samen, Veränderung während d. Keimungsprozesses (Hilger, A. u. Van der Becke, F.) 315. — stickstofffreie Extraktstoffe (Lintner, C. J.) 804.
Gerstenfett (Stellwaag, A.) 255.
Gerstenschrot, Verdaulichkeit (Lehmann, F. u. Vogel, J. H.) 922.
Gerstenwein (Jacquemin, G.) 181.
Gesamtstickstoff, Best. (Förster, O.) 721.
Gesetz d. Kontraktion (Geritsch, A.) 35; (Umow, N.) 38; bei d. Bild. von Lagg (Konowalow, D. P.; Geritsch, A. G.) 292. — Raoult'sches, scheinbare Einschränkung (Küster, F. W.) 198.
Gesetze, Berthollet'sche (Colson, A.) 571.

Gesetze d. Molekularvolume u. Siedepunkte (Guldberg, C. M.) 2.
Gesteine d. Duppauer Gebirges (Clements, J. M.) 718. — krystalline, aus dem Baba-Dagh (v. Foullon, H. B.) 466. — Löslichkeit im Meerw. (Thoulet, J.) 265. — Zers. (Müntz, A.) 258.
Gewässer, Verunreinigung (Jurisch, K. W.) 160.
Gewebe, gefärbte, Fälschungen (Dragendorff, G.) 492.
Gewürze, Fälschung (Mansfeld, M.) 358. 889. — gemahlene, Beurteilung (Hilger, A.) 126.
Gewürznelken, Gehalt an Vanillin (Jorissen, A. u. Hairs, E.) 828.
Gibbsit (Genth, F. A.) 597.
Gichtgase, Verwertung (Gredt, P.) 495.
Gips v. Zimmersheim (Beckenkamp, J.) 408.
Glas, Versilberung (Kayser, R.) 726.
— röhren, Zuschmelzen unter Druck (Richardson, A.) 129.
Glasuren für Porzellan, kupferrote u. geflammte (Seger, H.) 1035.
Gleichgewicht, chem., Beteiligung fester Körper (Horstmann, A.) 372.
Glimmer (Liebetrau, E.) 601. — Einw. d. Alkalien u. alkalischen Silikate (Friedel, Ch. u. G.) 17. 715; v. Kalk u. Chlorcalcium (Friedel, Ch. u. G.) 715; von Natron u. Natriumsulfat (Friedel, Ch. u. G.) 715. — Grundformen (Laspeyres, H.) 74.
— syenite (Brögger, W. C.) 408. 410.
Globulin, bakterientötendes (Hankin, E. H.) 563.
Glutaminsäure, inaktive (Wolff, L.) 994.
Glutar-amid (Dietz, R.) 694.
— amidin (Dietz, R.) 694.
— imidoisobutyläther (Dietz, R.) 694.
— säure (Wolff, L.) 993.
— säuren, substituierte, Leitvermögen (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 334.
Glutinopepton (Klug, F.) 318.
Glycerin (Lewkowitsch, J.) 832; (Jaffé, B.) 963. — Best. (Lewkowitsch, J.) 855; im Rohglycerin (Lewkowitsch, J.) 171. — maßanalytische Best. im Weine (Oliveri, V. u. Spica, M.) 611. — Prüfung (Will, H.) 794; (Ritsert, E.; Jaffé, B.) 1029. — Reinigung (Siebold, L.) 832. — Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
Glycin, Molekulargröße (Curtius, Th. und Schulz, H.) 905.
— anhydrid, Molekulargröße (Curtius, Th. u. Schulz, H.) 905.
Glykogen, Bild. u. Anhäufung in d. Leber u. d. willkürl. Muskeln (Hergenhahn, E.) 451; im künstl. durchbluteten Muskel (Külz, E.) 451. — d. Leber, Verzucker. (Nasse, O.) 524.
Glykokoll, Bild. a. Monochloressigs. (Kraut, K.) 646. — Darst. (Mauthner, J. und Suida, W.) 869.
Glykol, Metallderivv. (de Forcrand, R.) 374.
— säuretolid (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 305.
Glykonsäure (Fischer, E.) 647. 648. — Drehung (Weld, F., Lindsay, J. B., Schnelle, W. und Tollens, B.) 871. — Oxydationsprod. (Tiemann, W.) 742. — Umwandlung in Sorbit (Meunier, J.) 299.
— diphenylhydrazon (Stabel, R.) 388.
Glykosurie, chem. Nachw. (Jolles, A.) 609.
Glykuronsäure (Boutroux, L.) 428. — Reduktion (Thierfelder, H.) 994.
Glyoxalosazon (Friedel, C., Combes, A. u. Ch.) 45.
Glyoxylpropionsäure (Wolff, L.) 991.
Göthit, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406. — v. St. Just (Busz, K.) 74.
Gold in Türkis (Genth, F. A.) 462.
Gold, Vork. in Transvaal (Schenk, A.) 594.
— chlorationsprozeß v. Thies (Egleston) 368°.
— chloridkalium, wasserfreies (Lainer, A.) 331.
— erze (Thomas, F. F.) 536°.
— gewinnung, heutiger Stand (Schmidt) 368°.
— lagerstätten in Deutsch-Südwestafrika (Gürich) 593.
— sulfid (Antony, U. u. Lucchesi, A.) 940.
Gordait (Frenzel, A.) 768.
Goudakäse (Ronneberg, E.) 209.
Gramineen, Keimung (Brown, H. T. und Morris, G. H.) 149.
Granat (Brögger, W. C.) 413; (Genth, F. A.) 463; (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 887. — titanhaltiger (Genth, F. A.) 463.
— gruppe (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 887.
— wurzelbastsorten, indische, Alkaloidgehalt (Stoeder, W.) 963.
Granitite, normale (Brögger, W. C.) 410.
Granophyr (Brögger, W. C.) 410.
Graphit (Kemp, J. F.) 263. — Borrowdaler (Postlethwaite, J.) 717.
— bergbau (Andrée, Th.) 536°.
— bergbau im südlichen Böhmen (Pallausch, A.) 322.
— gänge im zersetzten Gneifs v. Ceylon (Walther J.) 20.
Grazer Becken, krystalline Umrandung (Vacek, M.) 322.
Groninger Geschiebe (van Calker, J. P.) 20.
Gründüngung (Müntz, A.) 115. — in Weingärten (Mach, E.) 965.
Grünmalzwürzen, Filtration durch d. Chamberland'sche Filter (Boidin, A.) 805.
Guajacol, chem. u. physiologische Unterss. (Marfori, P.) 155. — Substitutionsprodd. (Marfori, P.) 816.

Guajacolcarbonsäure, Darst. (v. Heyden Nachf., F.) 82*.
Guanidverbb., Analyse (Freydl, J.) 166.
Güldische Erze (Bilharz, O.) 328°.
Gummiferment, Natur (Reinitzer, F.) 68.
Gufseisen, Eigenschaften (Ledebur, A.) 536*. — Einfl. d. Aluminiums (Keep, J., Mabery u. Vorce, D.) 726.

Hämatit, sublimierter (Arzruni, A.) 407.
Hämoglobin, Übergang in d. Galle (Filehne, W.) 790. — Verbb. mit Kohlens. (Bohr, Ch.) 521. — Verbb. mit O (Bohr, Ch.) 450.
Härtungstemperaturen (Gouvy, A.) 536°.
Häute, Enthaarung (Borchers, W.) 189.
Hafer-fett (Stellwaag, A.) 255.
— proben, finnländische (Cygnaeus, J.) 256.
Haifische, Harnstoffbildg. (v. Schröder, W.) 401.
Hamlinit (Hidden, W. E. u. Penfield, S. L.) 73.
Halogene, Ersatz durch d. Amidogruppe (Seelig, E.) 871. — Oberflächenspannung (Trussewitsch, A. A.) 988.
Haloidsalze, Nachw. (Denigès, G.) 891.
Harmotom (Brögger, W. C.) 461.
Harn, Abscheidung v. Kaliumjodid (Doux, G.) 524. — als bakteriologischer Nährboden (Heller, J.) 956. — Beiträge zur Chemie (Salkowski, E.) 122. — Best. d. Acetons (Salkowski, E.) 122; d. Chloride (Corvi, A.) 797; d. Eiweifs (Van Nüys, T. C. u. Lyons, R. E.) 121; (Venturoli, F.) 795; d. Harns. (Camerer, W.) 276; d. Kreatinins (Salkowski, E.) 122; d. Phosphors. (Guillaume-Gentil, B.) 893. — eiweifshaltiges, Ggw. v. Antipyrin (Manseau, A.) 174. — Kupferoxyd reduzierende Substanzen dess. (Moritz, F.) 884. — linksdrehende Eigenschaften (Carles, P.) 317. — Nachw. v. Gallenbestandteilen (Jolles, A.) 610; v. Morphin (Wormley, Th. G.) 565; v. Terpin (Loison) 121. — pilztötende Wrkg. (Lehmann, K. B.) 65. — Vork. einer linksdrehenden Zuckerart (Külz, E.) 451.
— gärung, ammoniakalische (Salkowski, E.) 122.
— säure, ammoniakalische Gärung (Sestini, F. u. L.) 629. — Bildungswärme (Matignon, C.) 96. — Best. im menschlichen Harn (Camerer, W.) 276.
Harnstoff, Best. (Heaton, C. W. u. Vasey, S. A.) 124; (Miquel, B.) 796; (Harden, C. J. H.) 1034; nach d. Hypobromitmethode (Smith, C. H.) 856. — Bildung aus Eiweifs (Drechsel, E.) 911; bei d. Haifischen (v. Schroeder, W.) 401. — Bildungswärme (Matignon, C.) 96. — Bildungs- u. Verbrennungswärme (Berthelot) 4. — Kondensation mit Acetessigester (Ernert, P.) 509. — löaliches Ferment (Miquel, P.) 757. — Oxydation (Smith, J. H.) 674. — Produktion (Orthmann, C.) 150.
Harze, Best. (Wilson, J. A.) 127; d. spez. Gew. (Gawalowski, A.) 502. — Widerstand gg. d. Eindringen v. Feuchtigkeit (Laurie, A. P.) 503.
Harzöle von Landes (Chenevier, A.) 502. — spez. Gew. (Renard, A.) 188.
Harzseife als Emulgierungsmittel (Collier, H.) 215.
Hauyn (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837.
Hefe, reine (Hagen-Schow, A.) 184. — Darst. (Fernbach, A.) 499. — Wirkg. auf d. tierischen u. menschl. Organismus (Neumayer, J.) 247.
Hefearten, Verh. (v. Raumer, E.) 395. — Wrkg. auf den Organismus (Neumayer, J.) 1022.
Heizgas, Darst. (Althans, E.) 480°.
Heliophillit (Flink, G.) 840.
Helvin (Brögger, W. C.) 413; (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837. 838.
Hemicampherphenol (Léger, E.) 346.
Hemipin-imid (Perkin jun., W. H.) 560.
— methylimid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— säure (Perkin jun., W. H.) 558.
— — imid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
Hepta-bromacetonylaceton (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 141.
— methylen (Markownikow, W.) 243.
Heptan (Markownikow, W.) 243.
Heptyldiphenyltricyanid (Krafft, F. u. König, G.) 442.
Heufett (Stellwaag, A.) 255.
Hexa-bromtriketohexylen (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 140. 141.
— chlor-benzol, Schmelzpunkt (Reissert, A.) 423.
— — diketohexen (Zincke, Th.) 139.
— — ketopentan (Zincke, Th. u. Küster, F.) 433.
— — oxypentencyanid (Zincke, Th. u. Küster, F.) 433.
— decylen-bromid, Derivv. (Krafft, F. u. Grosjean, L.) 427.
— — dicarbonsäure (Krafft, F. u. Grosjean, L.) 427.
— — glykol (Krafft, F. u. Grosjean, L.) 427.
— hydro-metaxylol (Markownikow, W.) 427.
— — phtalsäuren (Baeyer, A.) 437.
— — pseudocumol (Markownikow, W.) 242.
— — terephtalsäure (Baeyer, A. u. Herb, J.) 239.
— — — Krystallform (Muthmann, W.) 424.
— — — dimethylester, Krystallform (Muthmann, W.) 424.
— — — diphenylester, Krystallform (Muthmann, W.) 424.

Hexa-hydro-toluol (Markownikow, W.) 243.
— methylamidotriphenylphosphin (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— methylen (Markownikow, W.) 243.
— — amin (Lösekann, G.) 814.
— — derivv. (Sachse, H.) 90.
— — molekül, Konfiguration (Herrmann, F.) 340.
Hexan (Markownikow, W.) 243.
Hiortdahlit (Brögger, W. C.) 457.
Hippuryl-benzalhydrazin (Curtius, Th.) 914.
— hydrazin (Curtius, Th.) 914.
Hochofen, amerikanischer, Anblasen (Fackenthal, B. F.) 536°.
— gebläsemaschinen 536°.
— gestell, Verwendung v. Kohlenstoff (Kupelwieser, F.) 328°.
— schlacken, Bildungstemperaturen (Akerman, R.) 178. — Konst. nach Kosmann's Hydratisationstheorie (Zulkowsky, K.) 175.
Hohlspiegel, Anw. für chem. Reaktionen (Brühl, J. W.) 130.
Hohmannit (Frenzel, A.) 768.
Holz, Verh. gg. erhöhte Temperatur u. erhöhten Druck bei Ggw. v. Natronlauge (Tauss, H.) 187.
Homarecolin (Jahns, E.) 918.
Homilit (Brögger, W. C.) 413.
Homo-benzenylamidoxim, Krystallform (Fock, A.) 379.
— chelidonin (Selle, F.) 706.
— chinin (Hesse, O.) 206.
— cinchonidin F. (Hesse, O.) 206.
— fluorescein (Crimaux, E.) 54.
— fluorindin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 668.
— piperidinsäure, Synthese (Gabriel, S.) 313.
Honig (Hänle, O.) 339. — Dextrine (v. Raumer, E.) 395. — Unters. u. Beurteilung (v. Raumer) 126.
— sorten, reine (Mader, W.) 233.
— bitter (Adams, M. A.) 274.
— surrogate, Nachw. im Biere (Allen, A. H. u. Chattaway, W.) 798.
Hornblende (Cross, W.) 262; (Kemp, J. F.) 263. — v. St. Lawrence County (Williams, G. H.) 262.
— granite (Brögger, W. C.) 410.
Humus, Bedeutung (Ebermayer, E.) 763. — Best. in den kolloidalen Silikaten (Van Bemmelen, J. M.) 270.
Hureaulit (Brush, G. J., Dana, E. S. u. Wells, D. L.) 260.
Hydrargyrum oxydatum rubrum praecipitatum (Bosetti, E.) 527.
Hydrargillit (Brögger, W. C.) 411.
Hydrastin (Freund, M. u. Heim, M.) 708; (Freund, M. u. Philips, A.) 709.
— ferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
— säure (Perkin jun., W. H.) 558.
Hydrastphtalimidin (Freund, M. u. Philips, A.) 710.
Hydratwasser (Schneider, L.) 371.
Hydrazin, hydrazopropionsaures (Curtius, Th.) 916. — schwefelsaures, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
— chlorhydrat, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
— essigsäure (Curtius, Th.) 913.
— uracil (Behrend, R. u. Ernert, P.) 508.
— — carbonsäure (Behrend, R. u. Ernert, P.) 508.
Hydrazopropionsäuremethyläther (Curtius, Th.) 916.
Hydrindone (Miersch, W.; Zsigmondy, R.) 312.
Hydro-apiol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 746.
— campherylmalonsäure (Winzer, H.) 103.
— chinon, Einw. auf d. Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 157.
— — tetracarbonsäureanhydrid (Nef, J. U.) 235.
— chlor-dipentennitrolanilid, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— — limonennitroanilid, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— — limonennitrotoluidid, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— cumostyril (Widman, O.) 917.
— methyl-eugenol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 746.
— — indol, Einw. v. Methyljodid (Zatti C. u. Ferratini, A.) 554.
— mukonsäure (Ruhemann, S.) 904.
— nephelit (Brögger, W. C.) 461.
— phenyl-carbazokridin (Bizzari, D.) 553.
— — carbostyril (Oglialoro, A. u. Rosini, E.) 553.
— safrol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 746.
Hydroxylol aus Cineol (Wallach, O.) 514.
Hydrozimmtsäuren (Munkert, A.) 312.
Hydrologie v. Unterfranken (Röttger, H.) 322.
Hydrolyse, Terminologie (Armstrong, H. E.) 247.
Hydrotimetrie (Guichard) 637.
Hydroxyäthyl-piperonylcarbonsäure (Perkin jun., W. H.) 559.
— pyrrokatechincarbonsäure (Perkin jun., W. H.) 559.
Hydroxyl-amin, Alkylderivv. (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 7. — Bildungswärme u. Reaktionen (Berthelot u. André) 867. — Konfiguration (Auwers, K. u. Meyer, V.) 343. — salzsaures, das Reduziersalz (Lainer, A.) 284.
— glutarsäure (Wolff, L.) 992.
Hyoscyamin (Bender, C. J.) 147; (Schmidt, E.) 625.
Hyoscin (Bender, C. J.) 147; (Schmidt, E.) 625.
Hypersthen vom Rocher du Capucin (Busz, K.) 74.
— andesite v. Guadeloupe (Lacroix, A.) 321.
Hypo-sulfite (Fogh, J.) 540.
— xanthin (Bruhns, G.) 392.

Ichthyol (Zeeden, A.) 880.
Ignatiewit (Flug, K.) 840.
Imido-äther (Pinner, A.) 694; (Eschbaum, F.; Eberhardt, P.) 695. — Einw. sekundärer Aminbasen (Pinner, A.) 693.
— dicarbonsäurediäthylester (Kraft, F.) 650.
Immunisation (v. Fodor, J.) 519.
Indenderivate (Munkert, A.) 312. — Synthese (v. Miller, W. u. Rohde) 311. 312.
Index d. mineralogischen u. petrographischen Aufsätze 1887 (Miers, H. A.) 966.
Indicanprobe, nach Jaffé, Modifikation (Obermayer, F.) 273.
Indigo, neue Synthese (Lederer, L.) 750; (Heumann, K.) 787. 955.
Indol (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 549. — Acetylderivv. (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 57. — Methylierung (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 390.
— carbonsäure, Synthese (Zatti, C. und Ferratini, A.) 389.
Indole, Methylierung (Fischer, E. u. Meyer, J.) 696.
Induline (Istel, E.) 1009. — Konst. (Kehrmann, F.) 885.
Infektion, intestinale (Korkunoff, A. P.) 898.
Influenza, Unterss. (Friedrich, P.) 252.
Inosit, Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 295.
Inosite, isomere (Berthelot) 95. 871.
Insektenpulver, wirksamer Bestandteil (Schlagdenhauffen u. Reeb) 528.
Invertase (O'Sullivan, C. u. Tompson, F. W.) 561. 956.
Invertzucker, Best. (Preuss, E.) 124. 856; (Formanek, J.) 1088.
Iridium, Doppelchloride u. Atomgewicht (Joly, A.) 85.
— phosphorbromide (Geisenheimer, G.) 331.
— salze, Krystallform (Dufet, H.) 542.
Isafrol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 746.
Isamyl-acetessigsäureäthylester (Peters, Th.) 93.
— essigsäure (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— malonamid (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— malonsäure (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— phenol (Königs, W.) 956.
Isapiol, Krystallform (Fock, A.) 379.
Iso-benzaldoxim (Goldschmidt, H.) 660.
— butenyltricarbonsäure (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 384.
— butyl-acetessigester (Peters, Th.) 98.
— — amin, Darst. (Malbot, H.) 869.
— — isophtalsäure (Döbner, O.) 448.
— — toluol (Baur, A.) 481.
— — xylol (Baur, A.) 481.
— butylenpyridin (Stöhr, C.) 880.
— butylinglyoxalindicarbonsäure (Maquenne) 837.
Iso-butyrylostruthin (Jassoy, A.) 819.
— chloralimid (Béhal u. Choay) 94.
— cholesterin, Farbenrk. (Schulze, E.) 475.
— chrysensäure (Bamberger, E. u. Burgdorf, C.) 891.
— cinchonin (Hesse, O.) 1010.
— cinnamylchlorid (Liebermann, C.) 663.
— dehydracetsäure (Anschütz, R., Bendix, P. u. Kerp, W.) 942.
— gallussäurephenylhydrazid (Böttinger, C.) 912.
— chinolensäure (Reformatzky, A.) 42.
— methyleugenol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 746.
— morphismus (Retgers, J. W.) 492. 832.
— nitrobenzaldoxim (Goldschmidt, H.) 442.
— Benzyläther (Behrend, R. u. König, E.) 660; (Goldschmidt, H.) 442.
— oktonaphten (Markownikow, W.) 242. 243.
— phoron (Laycock, W. F.) 382.
— propyl-alkohol, Dehydratation (Wolkow, A.) 42.
— — amin (Malbot, H.) 782. 997.
— — isophtalsäure (Döbner, O.) 443.
— — jodid, Einw. auf Ammoniak (Malbot, H.) 782.
— — nitramin (Thomas, J. C. A. S.) 136.
— — piperidinplatinchlorid, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
— — xylol (Uhlhorn, E.) 432.
— safrol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 434.
— thermen (Blümcke, A.) 684.
— xylal-phtalid (Heilmann, E.) 1005.
— — phtalimidin (Heilmann, E.) 1005.
— zimmtsäure (Liebermann, C.) 663.
Isomerie (Wendt, G.) 196. — dynamische (Auwers, K. u. Jackson, L. L.) 136.

Jauche, Desinfektion (Rieck u. Schade) 66.
Jeremejewit (Klein, C.) 717.
Jervasäure (Pehkschen, C.) 446.
Jervin (Pehkschen, C.) 446; (Salzberger, G.) 706.
Jod, Affinität im gelösten Zustande (Gautier, H. u. Charpy, G.) 988. — Best. in Haloidsalzen (Gooch, F. A. u. Browning, P. E.) 269; in seinen Verbb. (Stortenbeker, W.) 267. — DD. (Perman, E. P.) 537. — Farbe (Wiedemann, E.) 777. — Molekulargröfse in Lagg. (Hertz, J.) 938. — Nachw. (Gooch, F. A. u. Brooks, F. T.) 858; (Denigès, G.) 891.
— isophtalsäure (Hammerich, H.) 139.
— säure (Ditte, A.) 733.
— stearinsäure (Reformatzky, A.) 42.
— xylol, Einw. d. Schwefels. (Hammerich, H.) 139.
— — sulfosäure, Konst. (Rauch, C.) 872.
Jodate (Ditte, A.) 733.
Jodoform, Prüfung 171.
Jodoformgaze (Märcker, O.) 525.

Jodometrie (Gröger, M.) 216.
— Kaliumjodat als Urmafs (Gröger, M.) 324.
Johannisbeersaft, Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 829.
Johnstrupit (Brögger, W. C.) 412.

Kadmium, Atomgewicht (Partridge, E. A.) 989. — Einw. auf d. Halogensalze des Kadmiums (Morse, H. N. u. Jones, H. C.) 737. — Elektrolytische Abscheidung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 267.
— oxalatonitrat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 688.
Kältemaschinen in München (Ganzenmüller, Th.) 536°.
Käse, Bakterien (de Freudenreich, E.) 565. — Edamer u. Gouda (Ronneberg, E.) 209. — Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure; Apery, P.) 830. — Lochbild. u. Blähung (Weigmann, H.) 759. — Verdaulichkeit (Rubner) 151.
Kaffee, chem. u. mikroskop. Unters. (Kornauth, C.) 221. — Erkennung von Cichorie (de Molinari) 359. — Fälschung (Mansfeld) 358; (Bischoff, C.) 491; (Coster, Hoorn u. Mazure) 635; (Apéry, P.) 880; (Mansfeld, M.) 889. — in Deutschland (Niederhäuser, E.) 1015. — künstl. (Stutzer, A.) 828.
— bohnen, künstl. (Kornauth, C.) 165.
— surrogate, chem. u. mikroskop. Unters. (Kornauth, C.) 221.
Kakao, Beurteilung 288°. — Unters. (Bernhard, C. G.) 281.
— butter (Dieterich, E.) 213.
— präparate, Unters. (Mansfeld, M.) 280.
— pulver, Fälschung (Jürgensen, Ch.) 890.
Kakteen als zukünftiges Futtermittel 256.
Kalium-carbonat, Darst. (Dupré, F. W.) 680*.
— chlorat, Einw. v. Jod u. W. (Bassett, H.) 540.
— cyanid, Oxydat. durch Permanganat (Volhard, J.) 910.
— ditartrat als Grundlage der Alkalimetrie (Heidenhain, H.) 325.
— jodat als Urmafs (Gröger, M.) 324.
— jodid, Prüfung auf Nitrat (Brenstein) 269; (Schürholz) 473.
— lithiumdoppelsulfat (Wulff, G.) 73.
— pentathionat (Fock, A. u. Klüfs, K.) 374.
— sulfit (Hartog, P. J.) 200.
— tetrathionat (Fock, A. und Klüfs, K.) 374.
— thallinmsulfid, Verh. gg. Wasserstoff (Schneider, R.) 687.
Kalk v. Bedous, Albit führender (Beaugey) 770. — aus d. Kalkwerke Schulz zu Soetenich (Böhme) 368°. — Trennung v. Baryt u. Strontian (Lüdeking, C.) 975.
— natronkatapleït (Brögger, W. C.) 458.
Kalkspat (Kemp, J. F.) 268; (Brögger, W. C.) 462.
Kalorimetrische Unters. (Stohmann, F.) 537; (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 780.
Kaolin, Gewinnung (Simon, A.) 288°. — Zus. (Vogt, G.) 258.
Karphosiderit, Krystallform (Lacroix, A.) 711.
Kartoffel-anbauverss. (Müller, R.) 504°.
— fett (Stellwaag, A.) 256.
— krankheit (Bünzli, J. H.) 224°. — Anw. v. Kupfersalzen (Girard, A.) 116.
— spielarten, Anbauverss. (Heine, F.; Holdefleifs) 224°.
— zucker, Dextrine (v. Raumer, E.) 395.
Karyocerit (Brögger, W. C.) 458.
Katapleït (Brögger, W. C.) 458.
Kautschuk, Durchlässigkeit für Kohlens. (Obach, E.; Kobbe, F.) 617. — Vulkanisation und Verderben (Thomson, W.) 935.
Keimbett für forstliche Samen, zweckmäfsigster Wärmegrad (Nobbe, F.) 454.
Keramohalit (Frenzel, A.) 769.
Keratin (Kobert) 158.
Kerze, Gewichtszunahme beim Brenner (Shaw, S.) 987.
Kesselspeisewässer (Jalowetz, E.) 636.
Kesselstein, Zus. (Stillman, Th. B.) 174.
Kessoöl (Bertram, J. u. Gildemeister, E.) 710.
Ketonäther, Nitrile (Bouveault, L.) 870.
Ketone, Oxydation vermittels Kaliumpermanganates (Glücksmann, C.) 579. — unsymmetrische, isomere Oxime (Auwers, K. u. Meyer, V.) 343.
Ketonsäuren (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100. — Kondensation mit zweibasischen Säuren (Fittig, R. u. Parker, G.) 44.
Ketosulfide (Delisle, A.) 1006.
Ketosulfidsäuren (Delisle, A.) 1006.
Ketoxime, Umlagerung (Goldschmidt, H.) 660.
Kiesel-fluorwasserstoffsäure, Wert zur Vergärung v. Dickmaischen (Heinzelmann, G.) 726.
— säure, Ausdehnung (Le Chatelier, H.) 404. — Best. in Silikaten (Gilbert, J. P.) 119. — krystallisierte (Lévy, M. u. Chalmas, M.) 593. — als Nährboden für Organismen (Kühne, W.) 251.
— anhydrid, neue krystallinische Modifikation (Mallard, E.) 713.
Kiesigbleiische Erze (Bilharz, O.) 328°.
Kindermehl, Fälschung (Mansfeld, M.) 889; (Jürgensen, Ch.) 890.
Klärbeckenanlage zu Frankfurt a. M. (Köster, F.) 535°.
Kleber-brot, Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 635.
— gehalt d. Weizens (Meyer, H. W.) 1014.
Klee-samen (Rodewald, H.) 535°.
— seide (Boiret u. Marguerite-Delacharlonny, P.) 224°.

Kleidungsstoffe, Permeabilitätsverhältnisse (Boubnoff, S.) 16.
Klinochlor, Grundformen (Laspeyres, H.) 74.
Knochenmehl (König, J.) 761.
Koagulierung (Béchamp, A.) 452.
Kobalt, Gewinnung (Natusch, C. W. B.) 680*. — Silikatverbb. (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716.
— basen, Konst. (Jörgensen, S. M.) 543.
— erze, Verhüttung (Schöneis, W.) 929.
— mineral, neues (Mac Ghie, Th. B. und Clark, J.) 265.
Körperfarben, kalk- u. lichtechte, Unters. (Stössel, H.) 281.
Kognak (Sell, E.) 637; (Polenske, E.) 638. — Beurteilung der Echtheit 634. — Fälschung (Mansfeld, M.) 889.
Kohlehydrat, neues krystallisierbares (v. Planta, A. u. Schulze, E.) 137.
Kohlehydrate (Wohl, A.) 338. — d. Leguminosensamen (Maxwell, W.) 9. — d. Süfskartoffel (Stone, W. E.) 163.
Kohlen, fossile, in Toscana (Haupt, Th.) 288°. 536°.
— aufbereitung (Remy, R.) 416°.
— oxyd, Absorption durch Ackererde (Berthelot) 922. — Darst. (Hart, G. W.) 501.
— — blut, Reaktion (Rubner, R.) 27.
— säure, Ausscheidung u. Gasgemische (Mond, L. u. Langer, C.) 32*. — Best. (Pettersson, O.) 169; in d. Luft (Bitter, H.) 792. — Bild. u. Zers. (Lepsius, B.) 134. — Diffusionsvermögen in Bezug auf Kautschuk (Kobbe, F.; Obach, E.) 617.
— stoff, Best. in Eisen u. Stahl (Pettersson, O. u. Smitt, A.) 119; in organischen Substanzen (Messinger, J.) 774. — Reduktion durch Mg (Winkler, C.) 643.
— — bifluorid (Villard) 505.
— — fluorid, Darst. der Eigenschaften (Moissan, H.) 82. — Synthese (Chabrié, C.) 83.
— — tetrafluorid (Villard) 505.
— — verbb., gesättigte, Gleichgewichtsbedingungen, J. A.) 198.
— wasser-stoff, Ausscheidung und Gasgemische (Mond, L. u. Langer, C.) 32*. — aus Carmins. (Bischoff, C. A.) 244.
— — stoffe, aromatische, Substitution (Srpek, O.) 816. — d. Fettreihe, Halogenierung (Wildermann, M.) 942. — ringförmige (Armstrong, H. E.) 243. — Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 537.
Kokken, pyogene, in Milch (Krüger, R.) 396.
Kokos-kuchen, Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 635.
— nufskuchenfett (Stellwaag, A.) 256.
Konserven, Schädlichkeit d. Zinns (Kayser, R.) 828.
Konstitution organischer Verbb. (Dieffenbach, O.) 292.
Kontakterscheinungen bei Dubie (v. Siemiradzki, J.) 769.
Kontraktion d. Salzlagg. (Geritsch, A.) 35; (Umow, N.) 38.
Kornbranntweinessenz (Polenske, E.) 180.
Korund vom Laacher See (Bruhns, W.) 74.
— Ursprung (Lacroix, A.) 714.
Krankheitserreger, Einfluſs des Bodens (Grancher u. Richard) 160.
Krautpreſslinge (Stutzer, A.) 257.
Kreatinin, Best. (Salkowski, E.) 122.
Krennerit (Miers, H. A.) 967.
Kresole, Kondensation mit Dichloräther (Brückner, C.) 99.
Kresol-glykolsäure (Oglialoro, A. u. Forte, O.) 749.
— zimmtsäure (Oglialoro, A. und Forte, O.) 749.
Krokydolith, optische Eigenschaften (Lacroix, A.) 711.
Kryohydrate d. Salzgemische (Maxotta, D.) 779.
Kryolith, künstlicher (v. Asbóth, A.) 202.
— Zwillinge (Baumhauer, H.) 971.
Kryptoperthit (Brögger, W. C.) 459.
Krystalle, pseudosymmetrische (Wulff, G.) 73. — Symmetrie (Beckenkamp, J.) 403.
— tropfbar flüssige (Lehmann, O.) 374.
— mit Zirkularpolarisation (Wyrouboff, G.) 595.
Krystallformen organischer Verbb. (Fock, A.) 40.
Krystallinische Fll., Struktur (Lehmann, O.) 34.
Krystallographische Notizen (Dufet, H.) 542; (Duparc, L. u. Le Royer, A.) 544; (Klein, C.) 717.
Krystall-schliffe (Wülfing, E. A.) 585°.
— strukturtheorie (Wulff, L.) 834.
— tropfen, Pole (Lehmann, O.) 34.
— wasser (Schneider, L.) 371.
Kunst-butter 827.
— kaffee (Samelson, J.) 632; (Stutzer, A.) 828.
— wolle (Herzfeld, J.) 680°.
Kupfer, elektrolytische Abscheidung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 267. — metallisches in krystallinischer Form (Duncan, C. C. 332. — Oxysulfurete (Kliche, Th.) 378.
— Verb. einiger organischer Stoffe (Formento, E.) 562.
— glanz (v. Sandberger, F.) 843.
— industrie Huelva's (de Launay) 536°.
— kaliumchlorid, Einfl. d. Wärme (Van t'Hoff) 901.
— kies (Brögger, W. C.) 411. — künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406.
— — krystalle v. d. French-Creek-Eisengruben (Penfield, S. L.) 597.
— lasur, künstl. Darst. (Michel, L.) 714.
— nitrat, krystall. basisches (Rousseau, G.) 333.
— oxychloride, Bildg. (Rousseau, G.) 86.
— phosphate (Ouvrard, L.) 423.
— saccharat (Perret) 1039.
— sulfat, Fälschung (Quantin) 359.

Kupfervitriol (Frenzel, A.) 769.
Kyan-äthin (Schwarze, R.) 336.
— alkine, Entstehung (Schwarze, R.) 336.
— methin (Schwarze, R.) 336.
— phenin (Pinner, A.) 693.
— propin (Schwarze, R.) 336.
Kyaphenin, Darst. (Krafft, F.) 389.

Lab, Bereitung (Kretzschmar, M.) 756.
Laboratoriums-apparate (Sauer, E.) 193.
— praxis (Wilde, H.) 131.
Lactalbumin (Béchamp, A.) 452.
Laktimido-amyläther (Eschbaum, F.) 695.
— propyläther (Eschbaum, F.) 695.
Laktylphenylharnstoff (Hoogewerff, S. u. Van Dorp, W. A.) 144.
Lanolin (Liebreich, O.) 149. 790.
Lansfordit (Genth, F. A. u. Penfield, S. L.) 75.
Laphamit (Howell, E. E.) 603.
Lasurit (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837. 838.
Lasurstein (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837.
Laudanosin (Kauder, E.) 624.
Laurdalite (Brögger, W. C.) 408.
Laurinsäure, Einw. v. P_2O_5 (Kipping, F. S.) 546. — Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
Laurole (Uhlhorn, E.) 432.
Laurvikite (Brögger, W. C.) 408.
Låvenit (Brögger, W. C.) 415.
Leber-glykogen, Verzuckerung (Nasse, O.) 524.
— zelle, Kerne (Grandis, V.) 1018.
Lecithin in d. Melonensamen (Forti, C.) 581. — d. roten Blutkörperchen (Manasse, P.) 10.
Leder, Verfälschung durch Glykose (Jumeau, P. L.) 935.
Legierungen, tertiäre (Wright, C. R. A. u. Thompson, C.) 533.
Leguminosen, Wurzelknöllchen (Prazmowski, A.) 585.
— samen, Kohlehydrate (Maxwell, W.) 9.
Leim, Verdauungsprodd. (Klug, F.) 318. — Zersetzung durch anaerobe Spaltpilze (Selitrenny, L.) 250.
Leinöl, Fälschung (Aignan, A.) 127.
— säure (Reformatsky, A.) 42.
Leinkuchen, Fälschung (Van den Berghe, J.) 634.
— fett (Stellwaag, A.) 256.
Leitungs-fähigkeit, elektrische, gemischter Legg. (Chroustchoff, P. D.) 291. — von Salzlagg., elektrische, Einfl. d. Krystallwassers (Trötsch, J.) 780.
— vermögen fester u. geschmolzener Salze (Grätz, L.) 1. — von Kadmiumsalzen (Wershoven, F. J.) 195.
— wasser, Berliner (Proskauer, B.) 824.
Leitvermögen v. Niederschlagsmembranen (Tammann, G.) 865.
Lepidin, Derivv. aus Chinen u. Cinchen (Königs, W.) 753. — Reagens für Holzstoff u. äther. Öle (Ihl, A.) 1028. — Substitutionsprodd. (Busch, A. u. Königs, W.) 754.
— carbonsäure (Daniel, K.) 445.
— sulfosäure (Busch, A. u. Königs, W.) 754.
Lepidomelan (Brögger, W. C.) 414.
Lettsomit (Genth, F. A.) 463.
Leuchtgas, App. zur Darst. (Boam, F. W.) 367.
— Best. d. Cyans (Leybold, W.) 531. — Darst. (Althans, E.) 480*; nach Dinsmore (Smith, W.) 367. — Farbstoff daraus (Gasch, R.) 185. — Reinigungsmassen (Schilling, E.) 500.
Leucit (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837. — Darst. (Friedel, Ch. u. G.) 715.
— basalte (Clements, J. M.) 719.
Leukämie (Bohland, C. u. Schurz, H.) 592.
Leukophan (Brögger, W. C.) 415.
Licht-absorption d. ultravioletten Strahlen (Soret, J. L. u. Rilliet, A.) 1.
— bogen, Einw. auf gasförmige Körper (Lepsius, B.) 131. 194.
— erzeugung durch Tiere u. Pflanzen (Dubois, R.) 581.
Liebesapfel, chemische Zus. (Briosi, G. u. Gigli, T.) 10. — Zus. (Passerini, N.) 582.
Liévrit v. Herbornseelbach (Bauer, M.) 842.
Lignin, quantitative Reaktion (Benedikt, R. u. Bamberger, M.) 608.
Limonade, Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 829.
Limonen (Wagner, G.) 386.
Limonetrit (Wagner, G.) 386.
Limonen-nitrol-anilid, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— — piperidid, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— nitrosochlorid, Krystallform (Beyer, P.) 489.
Linolensäure (Reformatzky, A.) 43.
Linolsäure (Reformatzky, A.) 42.
Lithionglimmer (Brögger, W. C.) 414.
Lithium-malonate (Massol, G.) 421.
— nephelin (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716.
— phosphate (Ouvrard, L.) 203.
— salze, Krystallform (Dufet, H.) 542.
Lobelin (Paschkis, H. u. Smita, A.) 61.
Löllingit (Brögger, W. C.) 411.
Löslichkeit v. dissociierten Körpern, gegenseitige Beeinflussung (Noyes, A. A.) 866.
Lösungen, Konst. (Rüdorff, F.) 573. — Natur (Pickering, S. U.) 35. — Theorie (Guillaume, Ch. E.) 294.
— wässerige, v. Doppelsalzen (Kistiakowsky, W.) 686.
Lötrohrproben (Moses, A. J.) 23.
Lohbrühen, Klärung (Fölsing, A.) 1016*.

Luft, atmosphärische, Best. d. O (Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J.) 773; Kohlensäuregehalt (Bitter, H.) 792; Sauerstoffgehalt (Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J.) 792; Zus. (Leduc, A.) 421.
— bad, konstantes (Grimshaw, H.) 193.
— thermometer (Ulsch, K. u. Gansenmüller, Th.) 481.
— verunreinigung durch die Beleuchtung (Cramer, E.) 15.
— wechsel in geschlossenen, v. Menschen benutzten Räumen (Rietschel, H.) 68.
Lupanin (Raimondi, C.) 158.
Lupetidylalkin (Alexander, H.) 708.
Lupine, Anbauverss. (Budrin, P.) 224°.
Lupinenfett (Stellwaag, A.) 255.
Lupinidin (Raimondi, C.) 158.
Lupinin (Raimondi, C.) 158.
Lupinus albus, Alkaloide (Raimondi, C.) 157. 590.
Lutidon (Feist, F.) 48.
Lycopersicum esculentum, chem. Zus. (Briosi, G. u. Gigli, T.) 10.
Lysol (Gerlach, V.) 159. (Engler, C.) 526.

Macis, verfälschte (Hanausek, T. F.) 1014.
— öl (Semmler, F. W.) 246.
Maclura aurantiaca (Pizzi, A.) 766.
Magen, Sekretion v. HCl (v. Jaksch, R.) 886.
— saft, Einw. auf Bakterien (Hamburger) 564. — freie u. gebundene (Salkowski, E. u. Kumagawa, M.) 1020. — künstl., Einw. auf Essigsäure- und Milchsäuregärung (Hirschfeld, E.) 627. — Säurebest. (Hoffmann, F. A.) 977.
— verdauung (Herzen, A.) 586.
Magnesit (Becke, F.) 844.
Magnesium zur Reduktion d. O-Verbb. (Winkler, C.) 648. — Silikatverbb. (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716.
— bleichlorid (Otto, R. u. Drewes, D.) 618.
— chlorid, Zers. durch d. Wärme (Grimshaw, H.) 201.
Magneteisen (Kemp, J. F.) 263. (Brögger, W. C.) 411. — Darst. (Weinschenk, E.) 405.
Magnus'sches Salz, neues Isomere (Cossa, A.) 645.
Magura, Meteoreisen (Berthelot u. Friedel) 602.
Maischen, Vergärung (Heinzelmann, G.) 726.
Maischprozeſs, Veränderungen (Reinke, O.) 368°.
Maiswürzen, Filtration durch d. Chamberland'sche Filter (Boidin, A.) 805.
Malachitgrün, Leukobase (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
Maleïnsäure, Amin- u. Anilss. (Anschütz, R.) 945. — Einw. v. Brom (Fittig, R.) 741. — Übergang in Fumars. (Skraup, Z. H.) 575.
Malonate, Neutralisationswärme (Massol, G.) 421.
Malz, Keimungswärme (Schütt, F.) 362. — relativer Wert (Aldous, H. G.) 361. — stickstofffreie Extraktstoffe (Lintner, C. J.) 804.
— extrakt, Best. d. Dextrins (Dieterich, E.) 125. — Fälschung (Mansfeld) 358.
— keimfett (Stellwaag, A.) 255.
Mandelkuchen, Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 635.
Mangan, Best. in Schlacken, Erzen etc. (Myhlertz, F. G.) 607. — maſsanalytische Best. (Vortmann, G.) 676. — bei d. Pflanzenernährung (Spampani, G.) 586. — Trennung v. Zn (Riban, J.) 120.
— erz, Fundorte im Kaukasus 328°.
Manganige Säure (Gorgeu, A.) 85. 331.
— oxyde, in d. Natur vorkommende (Gorgeu, A.) 712.
— spat v. Franklin (Browning, P. E.) 968. — künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406.
— stahl (Le Chatelier, H.) 328°.
— verbb., indifferente (Dieterich, E.) 211.
Manganopektolith (Williams, J. F.) 973.
Mannit, Hexachlorhydrine (Mourgues, L.) 335. — Verh. gg. Bors. (Magnanini, G.) 90. 380.
Mannitotetrahydrin (Mourgues, L.) 335.
Manno-heptonsäure (Fischer, F. u. Paſsmore, F.) 430.
— — lakton (Fischer, E. u. Paſsmore, F.) 430.
— heptosazon (Fischer, E. u. Paſsmore, F.) 430.
— nononsäurelakton (Fischer, E. u. Paſsmore, F.) 430.
— nonose (Fischer, E. u. Paſsmore, F.) 430.
— oktonsäurelakton (Fischer, E. u. Paſsmore, F.) 430.
Mannoktit (Fischer, E. und Paſsmore, F.) 430.
Mannonsäure (Fischer, E.) 648.
Mannosediphenylhydrazon (Stahel, R.) 388.
Margarine 827. — Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 829. — Überwachung d. Verkehrs (Bischoff, C.) 70. — Unters. (Viollette, C.) 676.
Marschboden in Ostfriesland (Schrage, F.) 192°.
Martinprozeſs (Kupelwieser, F.) 328°.
Martinwerk Diósgyör in Ungarn (Kjellberg) 328°.
Martit (Frenzel, A.) 769. — v. Ypanema (Kenngott, A.) 843.
Maskelynit (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837.
Massenernährung (Forster) 671.
Massoyen (Wallach, O.) 515.
Mastversuche (Lehmann, F. u. Vogel, J. H.) 923.
Medizinalweine, Fälschung (Ambühl, G.) 1015.

Meerschlick im Zuidersee, Zus. (Van Bemmelen, J. M.) 266.
Meerwasser, künstl., für Aquarien (Perrier, E.) 150.
Mehl, Einw. d. schwefligen Säure (Balland) 670. — Entfernung wss. Feuchtigkeit (Hagemann, O. Ch.) 679*. — Fälschung (Mansfeld) 358. 890. (Van den Berghe, J.) 634. (Coster, Hoorn und Mazure) 635. (Jürgensen, Ch.) 890.
Melamin (Rathke, B.) 138. (Smolka, A.) 841.
Melano-cerit (Brögger, W. C.) 458.
— phlogit (Mallard, E.) 717. (Pisan, F.) 841.
Melanurensäure (Smolka, A.) 841.
Melasse, Darst. rumartiger Prodd. (Herzfeld) 803. — Handelsunters. auf Zucker u. Raffinose (Courtonne, H.) 277.
Melibiose (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 96.
Melitose (Ling, A. R.) 339.
Melitriose (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 96.
Melksterilisierapp. (Jungers, J. P.) 71.
Melonensamen (Forti, C.) 581.
Menilit u. Villejuif (Terreil, A.) 404.
Mennige, Krystalle (Michel, L.) 688.
Mercuri-ammonium, Doppelsulfate (Pecci, L.) 619.
— kobaltammoniumsalze (Vortmann, G. u. Borsbach, E.) 735.
Mercurohaloidsalze, Wechselwrkg. mit Alkalihaloidsalzen (Ditte, A.) 202.
Meroxen (Brögger, W. C.) 414.
Mesaconsäure, Synthese aus Propenyltricarbonsäureester (Bischoff, C. A.) 228.
Mesitenlakton (Anschütz, R., Bendix, P. u. Kerp, W.) 942.
Mesitylpyrrol (Dennstedt, M.) 95.
Mesoanthramin (Goldmann, F.) 752.
Metacinnabarit v. New-Almaden (Melville, W. H.) 836.
Metagadolinit v. Llano County (Goldsmith, E.) 711.
Metall-durchschnittsqroben (v. Jüptner, H. Frhr.) 288°.
— hütte, ungar., in Alsó Kapnikbánya (Laske, K.) 288°.
— sulfide, Entfärbungsvermögen (Vitali, D.) 797.
Metallurgische Beiträge aus Bolivia (Gmehling, A.) 368°.
Meta-phosphate, Isomerie (Tammann, G.) 641.
— propionaldehyd (Orndorff, W. R.) 46.
Meteoreisen aus Nordkarolina (Eakins, L. G.) 267. — v. Tuscon (Fletcher, L.) 973. — zwei neue (Venable, F. P.) 464. — — zwei neue v. Hamilton County (Howell, E. E.) 603.
— massen, mexikanische (Fletcher, L.) 974.
Meteorfall im Jelizagebirge (Döll, E.) 470.
Meteorit v. Carcote (Will, W. u. Pinnow, J.) 323. — v. Ochansk (v. Siemaschko, J.) 471. — v. Collescipoli (Trottarelli, G.) 975. — v. Jelika (Meunier, St.) 772.
Meteorite, neue amerikanische (Kung, G. F.) 848.
Meteoritenfall in Iowa (Torrey jr., J. u. Barbona, E. H.) 73.
Methacetin, Unterscheidg. Kottmayer, G. 1030.
Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid (Laves, E.) 101.
Methoxy-chinolin (Claus, A. u. Howitz, H.) 556.
— dioxydihydrochinolin (Eichengrün, A. u. Howitz, H.) 108.
— lepidin (Königs, W.) 754.
Methyl-acetanilid, Einw. v. Chlorzink (Pictet, A. u. Fert, J.) 301.
— acetessigester, schwefelhaltige Derivv. (Autenrieth, W.) 943.
— acetopyronon (Feist, F.) 48.
— acetylamidoameisensäureäthyläther (Klobbie, E. A.) 946.
— äsculetin (Schmidt, E.) 625.
— äthyl-äthylenglykol (v. Pechmann, H. und Dahl, F.) 381; (v. Pechmann, H.) 381.
— — carbinol, Dehydratation (Wolkow, A.) 41.
— — cinchoninsäure (Daniel, J.) 445.
— — hexamethylen (Markownikow, W.) 243.
— — ketol (v. Pechmann, H. u. Dahl, F.) 380.
— — keton im Acetonöle (Wolfes, L.) 577.
— — pentamethylen (Markownikow, W.) 243.
— — pyridylalkin (Prausnitz, G.) 702.
— amido-ameisensäureäthyläther (Klobbie, E. A.) 946.
— — ameisensäuremethyläther (Klobbie, E. A.) 946.
— — phenetol (Seidel, P.) 874.
— benzyl-aceton (v. Miller, W. u. Rohde) 311.
— — amido-phenylphosphinige Säure (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — — phosphenylchlorid (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — anilin, Derivv. (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — sulfidcarbonsäure (Day, A. W. u. Gabriel, S.) 662.
— — keton im Acetonöle (Wolfes, L.) 577.
— caffeïdin (Schmidt, E. u. Wernecke, M.) 818.
— chlorpiaselenol (Hinsberg, O.) 101.
— chloroform, Einw. auf Phenol (Biginelli, P.) 620.
— cinchoninsäure (Seitz, F.) 445.
— cyanacetoacetat (Haller, A. u. Held, A.) 995.

Methyl-dehydropenton (Marshall, T. R. u. Perkin jr., W. H.) 741.
— — carbonsäure (Marshall, T. R. u. Perkin jr., W. H.) 741.
— desoxybenzoin (Heilmann, E.) 1005.
— diacetamid (Hentschel, W.) 383.
— diäthylsulfonbuttersäureester (Autenrieth, W.) 944.
— dihydrochinazolin (Gabriel, S. u. Jansen, R.) 788.
— diphenylamin, Derivv. (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— dipyridyl (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 881.
— — carbonsäure (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 881.
— ditolyltricyanid (Krafft, F. u. König, F.) 442.
— fluorid, Hydrat (Villard) 428.
— furfurin (Bieler, K. und Tollens, B.) 204.
— furfurolhydramid (Bieler, K. u. Tollens, B.) 204.
— guanicil (Curatolo, T.) 950.
— hexylcarbinol, Dehydratation (Wolkow, A.) 42.
— hydrast-äthylamid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— — allylamid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— — amid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— — amylamin (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— — imid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— — methylamid (Freund, M. u. Heim, M.) 709.
— hydrindon (v. Miller, W. u. Rohde) 312; (Young) 312.
— indol (Fischer, E. u. Meyer, J.) 696.
— inden (v. Miller, W. u. Rohde) 311.
— isochinolin (Kraufs, K.) 918.
— isopropyl-amidoformiat (Thomas, J. C. A. S.) 136.
— — carbinol, Dehydratation (Wolkow, A.) 42.
— jodid, Hydrat (Villard) 429.
— oxazolin (Gabriel, S. u. Heymann, Th.) 656.
— oxychinazolin, Nitro- u. Chlorderivv. (Dehoff, L. H.) 747.
— pentamethylen (Markownikow, W.) 243.
— phenyl-amidophenylphosphinige Säure (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1008.
— — amidophosphenylchlorid (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — dihydrochinazolinchlorhydrat (Paal, C. u. Krecke, F.) 753.
— — hydrazin, Acetylderivv. (Philips, B. u. Diehl, L.) 32*. — Derivv. (Stahel, R.) 388.
— — oxalin (Gabriel, S. u. Heymann Th.) 656.
— — pyrrol (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 298. 549.
Methyl-piperidinbasen (Lellmann, E. u. Büttner, M.) 110.
— propyl-carbinol (Marshall, T. R. u. Perkin jr., W. H.) 741.
— — keton im Acetonöle (Wolfes, L.) 577.
— pyrazoldicarbonsäure (Maquenne) 337.
— pyroschleimsäure (Bieler, K. u. Tollens, B.) 204.
— pyridin (Stöhr, C.) 956.
— strychnin (Tafel, J.) 665.
— succinimid, Krystallform (Fock, A.) 378.
— tetra-hydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin (Lellmann, E. und Boye, H.) 108.
— — methylendiamidoformiat (Dekkers, P. J.) 135.
— thiodinaphtylamin (Kym, O.) 652.
— thiophtalimidin (Day, A. W. u. Gabriel, S.) 661.
— toluchinolin, Oxydation (Daniel, K.) 445.
Methylal als Extraktionsmittel (M.) 963.
Methylen, Ersetzbarkeit d. Wasserstoffatome (Wallach, O.) 997.
— blau, schmerzstillende Wrkg. (Ehrlich, P. u. Leppmann, A.) 590.
— diphenylenoxyd, Krystallform (Duparc, L. u. Le Royer, A.) 544.
— fluorid (Villard) 505.
— guajakol (Marfori, P.) 816.
Mikroklin (Brögger, W. C.) 460. — von Gasern (Sauer, A. u. Ussing, N. V.) 887.
Mikroorganismen d. Bodens (Grancher u. Richard; Richard) 160. — chem. Wrkg. (Warrington, R.) 66. — im Dienste d. Gärungsindustrie (Eckenroth, H.) 247. — pathogene, Einw. d. künstl. Magensaftes (Kabrhel, G.) 66; in d. Hadern (Roth, O.) 396. — Stoffwechselprodd. (Charrin, A.) 757. — in Unterkleidern (Hobein) 920. — Wrkg. d. positiven konstanten Stromes (Apostoli u. Laquerriere) 252.
Mikropertpit (Brögger, W. C.) 460. 461.
Milch, Analyse (Ballario, F. u. Revelli, C. A.) 29. — bakterienvernichtende Eigenschaften (Fokker, A. P.) 957. — bakteriologische Unters. (Clauss, J.) 518. — Best. d. Fettes (Gorodetzky, J.) 476; (Klein, J.) 893. 894; (Babcock, S. M.) 723; (Husberg, G. K.; Lindström, J.) 1033; (Vizern, M.) 1034; (Ruffin, A. u. Segaud, El.) 1035. — d. Büffelkuh (Pappel, A. u. Richmond, H. D.) 523. — direkter Übergang vom Nahrungsfett (Klien) 117. — Einfl. d. Entrahmung auf d. Zus. (D'Hont) 826. — Einw. d. Elektrizität u. d. Ozons (Tolomei, G.) 17. — Entmischung beim Gefrieren (Vieth, P.) 356. — Fälschung (Radulescu, P.) 357; (Dragendorff, G.) 492; (Mansfeld, M.; Ambühl, G.) 358. 1015. — Gerin-

nung (Béchamp, A.) 452. — kastrierter Kühe (Venuta, A.) 491. — Pasteurisieren (König) 962. — Prüfung 1033. — pyzogene Kokken (Krüger, R.) 396. — Sterilisation (Strub, E.) 355. — sterilisierte, Keimgehalt (Kohlmann, B.) 669. — Überwachung d. Verkaufs (Marx) 490. — Unters. (Hittcher) 492. — Verschiedenheit d. Fettgehaltes (Schmidt) 72.
— analyse (Richmond, H. D.) 677.
— bildg. (Kirchner) 71. 476.
— konserven (Soxhlet) 827.
— pulver 72.
— säure, Best. in Weinen (Mach, E. u. Portele, K.) 327.
säure, gechlorte (Reisse, E.) 91.
— — bacillus (Clauss, J.) 518.
— — ferment, Einw. d. Mineralss. (Effront, J.) 820.
— — gärung, Einw. v. künstl. Magensaft (Hirschfeld, E.) 627.
— sekretion einzelner Kühe v. verschiedenen Schlägen (Kirchner) 790.
— serum, spes. Gew. (Radulescu, P.) 857.
— sterilisierapp. (Jungers, J. P.) 71.
— wirtschaftlicher Betrieb d. Versuchsstation Kiel (Schrodt, A.) 208.
Millerit (Hofmann, A.) 20.
Milzbrandbacillen, Verh. in reinem Quarz- u. reinem Marmorboden (Manfredi, L. u. Serafini, A.) 448. — Wrkg. d. positiven konstanten Stromes (Apostoli und Laquerriere) 252. — Sporenbildg. (Osborne, A.) 448; (Buchner, H.) 449.
Minerale, Löslichkeit (Dölter, C.) 72.
Mineralfundstätte v. Branchville (Brush, G. J. u. Dana, E. S.) 406.
Mineralien, Analyse (Burghardt, Ch. A.) 24. — v. Franklin (König, G. A.) 711. — künstl. u. natürliche (Arnruni, A.) 407. — v. les Malines (Michel, L.) 595. — neue, v. Delaware (Genth, F. A.) 711. — Neuvorkommnisse (Niedzwiedzki, J.) 466. — v. Port Henry (Kemp, J. F.) 268. — v. Santorin (Fouqué, F.) 835.
Mineralische Stoffe, Produktion in d. Ver. St. 1888 (Day, D. T.) 980.
Mineralölfabriken (Krey) 640°.
Mineralogie, Beiträge (Genth, F. A.) 595.
Mineral-quellen Bosniens (Ludwig, E.) 468. 846. — v. Cransac (Carnot, A.) 467.
— schmierölfabrikation (Veith, A.) 680°.
— synthese (Weinschenk, E.) 405.
— vorkommnisse v. Branchville (Brush, G. J., Dana, E. S. u. Wells, H. L.) 259.
— wässer v. Luhatschowitz (v. John, C. u. v. Foullon, H. B.) 772. — v. Malaisie (Meunier, St.) 323. — v. Preblau (Ludwig, E.) 75. — v. Riguardio (Papasogli, G.) 602. — d. Schwefelquellen v. Yorkshire (Bothamley, C. H.) 848. — d. Stahlquelle auf Sylt (Hübener) 846.
Minette (Wandesleben) 536°.
Miso (Kellner, O.) 210.
Mohar (Ulbricht) 209.
Mohnkuchenfett (Stellwaag, A.) 256.
Moldavit (v. John, C.) 767.
Molekulargewicht, Best. (Nernst, W.) 873; beim kritischen Punkt (Guye, Ph. A.) 197; mittels Phenol (Juillard, P.) 574.
Molekulargewichte der Metalle in Lagg. 330.
(Heycock, C. T. und Neville, F. H.)
Molekularvolum (Guldberg, C. M.) 2.
Molkenkäse, norwegischer (Werenskjold, F.) 210.
Molybdän, elektrolytische Abscheidung (Smith, E. F. u. Fränkel, L. K.) 267.
— glanz (Brögger, W. C.) 411.
Monoxime, asymmetrische (Hantzsch, A.) 342.
Monoxyaromatische Verbb. (Nickel, E.) 170.
Montejus (Simon, A.) 288°.
Mordenit (Pirsson, L. V.) 597.
Morphin, Best. (Dieterich, E.) 857; (Looff, G.) 1031; im Laudanum (Hinsdale, S. J) 531. — Derivv. (Danckwortt, W.) 818. — Nachw. im Harn, Blut u. in d. Geweben (Wormley, Th. G.) 565. — Schicksal im tierischen Organismus (Tauber, E.) 666.
— ferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
— hydrochlorid, Verh. gegen Bittermandelw. (Salzer, Th.) 964.
Morphotropie (Retgers, J. W.) 832.
Mosandrit (Brögger, W. C.) 412.
Moschus, künstl. (Baur, A.) 431.
Mucor Mucedo (Hansen, A.) 518.
— stolonifer (Röser) 632.
Müttrich'sche Formel (Hockauf, J.) 403.
Mukonamid (Ruhemann, S.) 905.
Murchinsonit (Brögger, W. C.) 460. 461.
Muscarin (Lochert, H.) 207.
Muscovit (Kemp, J. F.) 263; (Brögger, W. C.) 414.
Muskat-blüte, Fälschungen (Bischoff, C.) 491.
— blütenöl (Semmler, F. W.) 246.
— nufsöl (Semmler, F. W.) 246.
Muschelkalk, unterer, bei Jena (Liebetrau, E.) 601.
Muscheln, Vergiftung einer Familie (Griffiths, A. B.) 354.
Muskel-arbeit, Einfl. auf d. Eiweifszers. (Krummacher, O.) 587.
— thätigkeit, Einw. auf d. Stoffverbrauch d. Menschen (Zuntz, N. u. Katzenstein, G.) 153.
Muster, Erzeugung auf Geweben (Stroschein, J. E.) 808*.
Myristicin (Semmler, F. W.) 246.
Myristinaldehyd (Krafft, F.) 429.
Myristinsäure, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
Myrrhe, chem. Natur (Köhler, O.) 62.

Nahrungseiweifs, Zers. im Tierkörper (Fick, A.) 12.
Nahrungsmittel, Fälschungen (Warren, H. N.) 684. — verdauliches Eiweifs (Stutzer, A.) 257.
— kontrolle in Berlin (Bischoff, C.) 491.
— praxis (Pinette, J.) 1012.
— unterss. (Mansfeld) 358.
Nahrungsstoffe, Ausnutzung (Abelmann, M.) 885.
Naphtalichte (Rudnitzky) 501.
Naphtalin, Chloride (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 105. — Einw. v. Methylchlorid (Bischoff, C. A.) 244. — Gewinnung aus Petroleum (Hlawaty, F.) 868*. — Konst. (Claus, A.) 346; (Bamberger, E.) 555. — Sulfide (Krafft, F. u. Bourgeois, E.) 880. — Verh. bei d. Reduktion (Bamberger, E. u. Kitschelt, M.) 107.
— azonaphtylphenylamin (Matthes, P.) 59.
— derivv. (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 750. 751.
— sulfosäuren (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 106.
Naphtane (Markownikow, W.) 242.
Naphtarückstände, Bearbeitung 416°.
Naphtazin, symmetrisches (Matthes, P.) 59.
Naphtochinon, drittes (Meldola, R. u. Hughes, F.) 147. 245.
— phenazin (Leicester, J.) 655.
Naphtochinoxalin (Hinsberg, O.) 101.
Naphtoësäuren (Ekstrand, A. G.) 697.
Naphtol-campher (Léger, E.) 346.
— sulfamidsulfosäuren (Bernthsen, A.) 955.
— sulfosäure, Krystallform (Duparc, L. u. Le Royer, A.) 544. 545.
Naphtole, Krystallform (Wyrouboff, G.) 697.
Naphto-piazol (Hinsberg, O.) 101.
— sulfonsulfosäure, Darst. (Ewer u. Pick) 896*.
— sulfonsulfosäuren (Bernthsen, A.) 955.
Naphtyl-amin, Sulfurierung mit primärem Kaliumsulfat (Bischoff, C. A.) 245.
— amine, sekundäre, Azoderivv. (Matthes, P.) 58.
— azooxynaphtoësäure (Bischoff, C. A.) 245.
— diacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 353.
— glycin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 353.
— — naphtalid (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 353.
— imidodiessigsäure (Bischoff, C. A. und Hausdörfer, A.) 353.
— piperidin (Lellmann, E. u. Büttner, M.) 110.
Narceïnferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Narkotinferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Natrium, Einw. auf Oxyde (Rosenfeld, M.) 942.
Natrium-acetessigester (Elion, H.) 943. — Einw. v. Pikrylchlorid (Dittrich, E.) 745.
— äthylacetessigester (Elion, H.) 943.
— aluminat, Analyse (Bayer, K. J.) 168.
— Best. d. Al_2O_3 (Lunge, G.) 27.
— benzoylcyamid (Buddéus, W.) 486.
— dicarbonat, Darst. (Sauerschnig, J.) 988.
— hydrat, Krystallisat. aus Isobutylalkohol (Göttig, Ch.) 376.
— hydrosulfit, Darst. (Dommergue, G.) 363.
— kaliumsulfit (Hartog, P. J.) 200.
— salicylat, Unverträglichkeit mit Antipyrin (Spica, P.) 672.
— sulfat, Darst. aus Kryolith (Bauer, H.) 776*.
— — chlorid (Stahl, W.) 799.
— sulfit (Hartog, P. J.) 200.
— uranat, Krystallform (Michel, L.) 688.
— urethan, Synthesen (Kraft, F.) 650.
Natrolith (Brögger, W. C.) 460. 461.
Natron-alaun (Augé, E.) 84. — Fabrikation (Augé, E.) 495.
— granite (Brögger, W. C.) 410.
— katapleït (Brögger, W. C.) 458.
Natrophilit (Brush, G. J., Dana, E. S. u. Wells, H. L.) 260.
Nelkenöl, Gehalt an Vanillin (Jorissen, A. u. Hairs, E.) 828.
Nepenthes, angebliches Verdauungsvermögen d. Saftes (Dubois, R.) 521.
Nephelin (Brögger, W. C.) 414. — Darst. (Friedel, Ch. u. G.) 715.
— basalt, olivinreicher (Quiroga, F.) 845.
— porphyr (Brögger, W. C.) 408.
— rhombenporphyr (Brögger, W. C.) 408.
— syenite (Brögger, W. C.) 408.
Neriantin (Pieszczek, E.) 400.
Nerium Oleander, Rinde (Pieszczek, E.) 400.
Nesquehonit (Genth, F. A. u. Penfield, S. L.) 75.
Nickel, Einw. v. CO (Mond, L., Langer, C. u. Quincke, F.) 544. — Gewinnung (Natusch, C. W. B.) 680*.
— Produktion auf d. Erde (Blömeke, C.) 680°.
— erze v. Frankenstein (Kosmann, B.) 320. — kaledonische (Moore, Th.) 835. — Verhüttung (Schöneis, W.) 929.
— verb., flüssige u. flüchtige (Mond, L. u. Langer, C.) 331.
Niederschläge, atmosphärische, Verh. zur Pflanze u. zum Boden (Wollny, E.) 958.
Nitranilsäure (Nef, J. U.) 235.
Nitrate, Bedeutung in der Brauerei (Laurent, E.) 534. — Best. im W. (Ormandy, R. u. Cohen, J. B.) 674. — Nachw. im Weine (Zecchini, M.) 25. — jodometr. Best. (de Koninck, L. L. u. Nihoul, A.) 530. — Molekularrefraktion (Löwenherz, R.) 573.
— stickstoff, Best. (Scheiding, F.) 25; (Förster, O.) 721.

Nitrifikationsorganismen (Winogradsky, S.) 110.
Nitrile, Polymerisation (Schwarze, R.) 336. — Reduktion (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659; (Freund, M. u. Remse, P.) 660. — Umwandlung in Imidoäther (Pinner) A.) 696.
Nitrite, Best. in Trinkwässern (Thresh, J. C.) 773; im W. (Ormandy, R. u. Cohen, J. B.) 674. — Darst. (Le Roy, G. A.) 329. 422.
Nitro-acettoluid (Gattermann, L.) 144.
— azokörper, Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium (Willgerodt, C.) 239.
— benzyl-cyanid, Kondensationsprodd. (Remse, P.) 951.
— — benzylhydroxylamin (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 8.
— — formanilid, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
— — hydroxylamin (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 8; (Behrend, R. u. König, E.) 661.
— — isobenzaldoxim (Behrend, R. u. König, E.) 660. 661.
— bromtrimethylpyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— dimethylpyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— diphenylamin (Schöpff, M.) 302.
— glycerin, Darst. (Liebert, O.) 416*. — Schutzmaßregeln bei Darst. (Scheiding, F.) 933.
— kresole (Städel, W. u. Kolb, A.) 1001.
— nitrosochlorazobenzol (Willgerodt, C.) 57.
— phenylglyoxylsäure (Fehrlin, H. C.) 143.
— phenylmethylpiperidin (Lellmann, E. u. Büttner, M.) 110.
— phenylzimmtsäure (Oglialoro, A. u. Rosini, E.) 553.
— prusside (Prud' homme) 300.
— stilbazol, Reduktionsprodd. (Schuftan, A.) 701.
— toluolsulfosäure (Hausser, J.) 52.
— trimethylpyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— triphenylmethan (Baeyer, A. u. Löhr, R.) 142.
— Nitroso-cyanbuttersäure (Wolff, L.) 992. 993.
— dipenten, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— diphenylamin, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
— glutarsäure (Wolff, L.) 992.
— indol (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 389.
— phenole, Einw. v. alkal. Hydroxylamin (Kehrmann, F. u. Messinger, J.) 784.
— pinen, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— terpen, Krystallform (Beyer, P.) 489.
— verbb., Einw. v. SO_2 (Schmidt, M.) 442.
Nononaphten (Markownikoff, W.) 242.
Nonyl-chlorid (Krafft, F. u. König, G.) 442.
— diphenyltricyanid (Krafft, F. u. König, G.) 442.
Nordhäuser Korngrundstoff (Polenske, E.) 180. — Kornwürze (Polenske, E.) 180.
Nordmarkite (Brögger, W. C.) 410.
Norhydrotropidinplatinchlorid, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
Normallösungen, Darst. (Friedburg, L. H.) 165.
Nosean (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837.
Nutschfilter (Büchner, E.) 193.

Obstwein, Beisetzung v. Branntwein (v. Hofmann, A. W.) 921.
Obstweine, Unterscheidung von Traubenweinen (Kulisch, P.) 532.
Öl, ätherisches d. Betelblätter (Kemp, D. S.) 62.
Öle, ätherische (Dieterich, E.) 212.
— Best. d. Säuregehaltes (Holde) 568.
— nicht flüchtige, Ausdehnung (Wenzell, W. T.) 33.
— Prüfung (Warren, Th. T. P. B.) 479. 532. 679. 979. — Widerstand gg. das Eindringen v. Feuchtigkeit (Laurie, A. P.) 503.
Ölsäure (Reformatzky, A.) 42; (Piotrowski, S.) 742. — Umwandlung ders. in feste Fettss. (Aufserwinkler, L.) 867.
Oktacetyl-deriv. (Mellin, E.) 745.
— melibiose (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 96.
Okto-bromacetonylaceton (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 141.
— chlorpenten (Zincke, Th. u. Küster, F.) 433.
— naphten (Markownikoff, W.) 242.
Oktyldiphenyltricyanid (Krafft, F. u. König, G.) 442.
Olea aethera (Dieterich, E.) 212.
Oleandrin (Pieszczek, E.) 400.
Oleïn, Prüfung auf Harz (Meyer, G.) 775.
Oleum Cacao (Dieterich, E.) 213.
— physeteris (Guldberg, G.) 526.
Olivenöl, Fälschung (Coster, Hoorn und Mazure) 635. — Unters. (Meyer, G.) 775.
Olivinmikrolithe in Andesiten d. Puys-Kette (Michel-Lévy, A.) 18.
Oolithe (Barbour, E. H. u. Torrey jr., J.) 597.
Opal (Brögger, W. C.) 411; (Frenzel, A.) 769.
Ophitfeldspat, Umwandlung in Dipyr (Lacroix, A.) 19.
Opium-basen, seltene (Kauder, E.) 624.
— sorten, Morphingehalt (Dieterich, E.) 212.
Optische Anomalien einaxiger Krystalle (Wyrouboff, G.) 714.
— Notizen (Wiedemann, E.) 777.
Orangit (Brögger, W. C.) 413.
Orceïn (Zulkowski, K. u. Peters, K.) 626.
Orcin, symmetrisches, Äthylierung (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 623.

Orcin-diäthyläther (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 623.
— farbstoff, gelber (Zulkowski, K. und Peters, K.) 626.
Orexin (Donner, A.) 525.
Orlean (Hartwich, C.) 399.
Orthit (Brögger, W. C.) 412.
Orthoklas, Darst. (Friedel, Ch. u. G.) 715.
— zwilling aus d. Fichtelgebirge (Müller, W.) 405.
Osmosearbeit mit d. Leplay'chen Osmogen (Cerny, K.) 368°.
Osmotischer Druck (Planck, M.) 688.
— Versuch (Nernst, W.) 484.
Ostruthin (Jassoy, A.) 819.
Oxäthylbenzonitril (Eberhardt, P.) 695.
Oxamethane (Schiff, H. u. Vanni, A.) 310.
Oxanilid, Schmelzpunkt (Reissert, A.) 423.
Oxanilsäure (Aschan, O.) 302.
— amylester (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 307.
Oxazoline (Gabriel, S. u. Heymann, Th.) 655.
Oxime (Goldschmidt, H.) 660. — isomere (Goldschmidt, H.) 441.
Oximidohydroxamsäure (Paal, C.) 949.
Oxy-acetophenon (Biginelli, P.) 620.
— anatribromchinolin (Claus, A. u. Heermann, P.) 705.
— benzyl-acetamid (Goldschmidt, H. und Ernst, H. W.) 654.
— — amin (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654; (Tiemann, F.) 876.
— — harnstoff (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
— — methyläthyloxypyrimidin(Eschbaum, F.) 695.
— — methyloxypyrimidin (Eschbaum, F.) 695.
— — phenylharnstoff (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654.
— — phenyloxypyrimidin (Eschbaum, F.) 695.
— benzylidenanilin, Krystallform (Duparc, L. u. Le Royer, A.) 545.
— chinolin, Halogenalkylate (Claus, A. u. Howitz, H.) 555.
— chlormethyläther (Lösekann, G.) 814.
— diphenyläthan (Königs, W.) 956.
— glykonsäure (Boutroux, L.) 428.
— hämoglobin (Bohr, Ch.) 450.
— lepidin (Busch, A. u. Königs, W.) 755.
— methyldiphenylmiazin (Schwarze, R.) 336.
— naphtochinon (Kehrmann, F.) 385.
— phenyl-allylthiohamstoff (v. Chelmicki, St.) 873.
— — sulfonisobuttersäure (Delisle, A.) 1006.
— säuren, Verh. gg. d. Hydrosulfide der Alkalien (Fuchs, F.) 872.
— stilbazol (Butter, F.) 700.
— stilbazolin (Butter, F.) 701.
Oxy-thiophenylisobuttersäure (Delisle, A. 1006.
— thymochinon (Mazzara, G.) 550. — neues (Mazzara, G.) 99.
— — derivv., Konst. (Mazzara, G.) 620.
Ozon, Bedeutung als Desinfiziens (Kowalkowsky, K. P.) 958.
— wasser, Phosphoreszens (Ritsert, E.) 199.

Palladium, elektrolytische Abscheidung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 267.
Palmitinsäure, Einw. v. P_2O_5 (Kipping, F. S.) 545.
Palmiton (Kipping, F. S.) 545.
Pankreas, Wirkungsart (de Jager, L.) 247.
— verdauung, Einfl. d. Galle (Martin, S. u. Williams, D.) 587.
Papaveraceenalkaloide (Selle, F.) 705; (Danckwortt, W.) 818.
Papier, Festigkeitseigenschaften (Herzberg, W.) 480°. — Fälschungen (Dragendorff, G.) 492.
— rohstoffe, Aschengehalt (Herzberg, W.) 186.
Paposit (Frenzel, A.) 769; (Darapsky, L.) 842.
Paraffinfabriken (Krey) 640°.
Parapektinsäure (Herzfeld) 1000.
Parapropionaldehyd (Orndorff, W. R.) 46
Parisit (Brögger, W. C.) 462.
Paronychin (Schneegans) 1009.
Pasteurisierungsapparat für Bier (Regel, A.) 190°.
Patentfarbmalz (Prior, E.) 728.
Papaverolin (Kraufs, K.) 819.
Pektinsubstanzen, Farbenrkk. (Mangin, L.) 475.
Pergamentpapier, Erkennungsmittel (Muth, E.) 288°.
Perowskit (Brögger, W. C.) 459. — v. Magnet Cove (Mar, F. W.) 970.
Penicillium glaucum (Hansen, A.) 518.
Penta-brom-diketooxyhexanhydrat (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 141.
— — nitrobenzol (Jackson, C. L. u. Bascroft, W. D.) 51.
— — trichloracetonylaceton (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 141.
— chlormonobromketopentan (Zincke, Th. u. Küster, F.) 433.
— glykose (Steiger, E. u. Schulze, E.) 905. — Best. (Günther, A. u. Tollens, B.) 172.
— methyl-dihydrochinolinjodhydrat (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 390.
— — phloroglucin (Spitzer, A.) 54.
— methylen (Markownikow, W.) 243.
— — ring, Spaltung (Hantzsch, A.) 141.
Pentan (Markownikow, W.) 243.
Pepsin, Ausscheidung (Bendersky, J.) 791. — Wirkungsart (de Jager, L.) 247.
Pepton Denaeyer's (Martenson, J.) 213. — Nachw. (Langkopf, O.) 121.

Petrographie d. Devon-Culmgebietes (v. Camerlander, C.) 771.
Petroleum, Nachw. u. Best. im Terpentinöl 125. — Ursprung (Jaccard, A.) 592.
Pferde-bohnenfett (Stellwaag, A.) 255.
— **fett** (Meyer, G.) 775.
Pfeffer, Fälschung (Van den Berghe, J.) 634; (Coster, Hoorn u. Masure) 635; (Abbott, S. W.) 635; (Naïdénovitch, A. J. u. Karastojanaw, Ch.) 829; mit Galgant (Andouard, A.) 72.
— **minzöl** (Polenske, E.) 639. — **Farbenreaktionen** (Polenske, E.) 676. — **russisches** (Andres, H.) 63. 149.
Pfirsichgummi (Stone, W. E.) 233. 649.
Pflanze, Assimilation der Mineralsalze (Schimper, A. F. W.) 883.
Pflanzen, Empfindlichkeit (Ville, G.) 450. — **fleischfressende** (Dubois, R.) 521.
— **zelle**, Wachstum (Wiesner, J.) 789.
Phakolit (Klein, C.) 717.
Phenacetin, Best. (Will, H.) 894. — Unterscheidung (Kottmayer, G.) 1080.
Phenacyl-acetessigsäure (Paal, C.) 948.
— **aceton** (Paal, C.) 948.
— **äthylmalonsäureäther** (Paal, C.) 998.
— **benzoylessigäther** (Paal, C.) 949.
— **isamylmalonsäure** (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
Phenäthyldiacimiazin (Söderbaum, H. G.) 439.
Phenakit, neue Fundorte (Yeates, W. S.) 262.
Phenanthrylpiperidin (Lellmann, E. und Büttner, M.) 110.
Phenazin, Derivv. (Nietzki, R. u. Ernst, O.) 309.
Phenol, Chlorderivv. (Hugounenq, L.) 342. — Einw. v. **Methylchloroform** (Biginelli, P.) 620. — Verbb. mit Campher (Léger, E.) 346. — Vork. im Braunkohlenteer (Rosenthal, Th.) 285.
Phenole, Bindungswechsel (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 622. 875. — Einw. v. Thionylchlorid (Tassinari, G.) 510. — **jodierte**, Reduktionsprodukte (Messinger, J. und Pickersgill, N.) 652. — Kondensation mit ungesättigten Kohlenwasserstoff. (Königs, W.) 956. — **maßanalyt. Best.** (Messinger, J. u. Vortmann, G.) 678. — Verh. gg. d. Hydrosulfide d. Alkalien (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 872. — Wrkg. auf Mikroorganismen (Carnelley, Th. u. Frew, W.) 249.
Phenolphtaleïn, Nitroderivv. (The Clayton Aniline Comp. Limited) 616*.
Phenyl-acettoluid (Purgotti, A.) 56.
— **acetylen-acetessigsäure** (Paal, C.) 948.
— — **benzoylessigsäure** (Paal, C.) 949.
— **acetyl-hydrazin** (Purgotti, A.) 56.
— — **hydrouracil** (Hoogewerff, S. u. Van Dorp, W. A.) 144.
— **äpfelsäuren** (Alexander, H.) 236.
Phenyl-äthylmethylamidopyrazol (Bouveault, L.) 915.
— **amyl-harnstoff** (Freund, M. u. Lenze, F.) 646.
— — **sulfoharnstoff** (Freund, M. u. Lenze, F.) 646.
— **anisil-äthan** (Freund, M. u. Remse, P.) 660.
— — **propylamin** (Freund, M. u. Remse, P.) 660.
— **azo-carvacrol** (Mazzarra, G.) 54.
— — **phenyl-dithiobiazolon** (Freund, M. u. Kuh, F.) 658.
— — — **thiobiazolon** (Freund, M. u. Kuh, F.) 658.
— **benzylendiamin** (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 439.
— **carbazokridin** (Bizzarri, D.) 552.
— **carboxylbernsteinsäure** (Alexander, H.) 236.
— **chinazolin** (Gabriel, S. u. Jansen, R.) 788.
— **cinnamenylacrylsäurenitril** (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
— **cyanat**, Darst. (Kühn, B. u. Liebert, M.) 57.
— **dichlor-acetoxypyridon** (Zincke, Th.) 140.
— — **oxypyridoncarbonsäure** (Zincke, Th.) 140.
— **disazocarvacrol** (Mazzarra, G.) 54.
— **dithienyl** (Renard, A.) 299.
— **furfurancarbonsäure** (Paal, C.) 999.
— **glycintoluidimidodiessigsäure** (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 353.
— **glyoxalindicarbonsäure** (Maquenne) 337.
— **glyoxylsäure**, isomere Oxime (Hantzsch, A.) 343.
— **hydrazin**, Einw. auf d. β-Ketonitrile (Bouveault, L.) 914.
— **hydrazophenylbiazolon** (Freund, M. u. Kuh, F.) 658.
— **hydrouracil** (Hoogewerff, S. u. Van Dorp, W. A.) 144.
— **imidomethylpropionylacetonitril** (Bouveault, L.) 915.
— **isamyl-butenyllakton** (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— — **butyrolakton** (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— **iso-krotonsäure** (Erdmann, H. und Schwechten, E.) 1003.
— — **krotonsäure** (Erdmann, H. und Schwechten, E.) 1004.
— — **phtalsäure** (Döbner, O.) 443.
— **ketodihydrochinazolin**, Krystallform (Liweh, Th.) 379.
— **maleïnsäureanhydrid** (Alexander, H.) 237.
— **malonsäureester** (Jackson, C. L. und Bancroft, W. D.) 51.
— **methyl-furfuran** (Paal, C.) 999.
— — **glutarsäuren** (Bischoff, C. A. und Tigerstedt, A.) 334.
— — **dichlorbiazolin** (Freund, M. u. Kuh, F.) 658.

Phenyl-methyl-imidobiazol (Freund, M. u. Kuh, F.) 659.
— — pyrrolidoncarbonsäureamid, Krystallform (Fock, A.) 379.
— — triazolcarbonsäure, Oxydation (Bladin, J. A.) 301.
— naphtyl-amin, Azoderivv. (Zincke, Th.) 57.
— — — blau (Hausdörfer, A.) 350.
— — carbazol (Kym, O.) 652.
— — sulfid (Ziegler, J. H.) 653; (Krafft, F. u. Bourgeois, E.) 880.
— oxazolin (Gabriel, S. u. Heymann, Th.) 655.
— oxaminsäureäthylester (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 307.
— oxy-bernsteinsäure (Alexander, H.) 236.
— — isamyläthylmalonsäure (Paal, C. u. Hoffmann, Th.) 100.
— succinazon (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 301.
— sulfaminsäure (Traube, W.) 143.
— sulfid (Ziegler, J. H.) 653.
— sulfo-carbixin (Freund, M. u. Kuh, F.) 657.
— — essigäther (Otto, R. u. Rössing, A.) 201.
— — isocrotonsäure (Autenrieth, W.) 903.
— trichlorpyridon (Zincke, Th.) 140.
— — carbonsäure (Zincke, Th.) 140.
— thienylketon, isomere Oxime (Hantzsch, A.) 843.
— tolyldiacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352.
— ureïdopropionsäure (Hoogewerff, S. u. Van Dorp, W. A.) 144.
— parakonsäure (Erdmann, H. u. Schwechten, E.) 1004.
— phenylendiamin (Schöpff, M.) 302.
— pyrazol, Derivv. (Balbiano, L.) 49. 548.
— — dicarbonsäure (Balbiano, L.) 50.
— pyrrodiazoloncarbonsäure (Andreocci, A.) 951.
— pyrrol (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 297. 548.
Phenylen-diamin (Kehrmann, F.) 385.
— dimethylamin-dimethylphosphin (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— — phenylphosphin (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
Phlogopit (Kemp, J. F.) 263.
Phloretin, physiol. Wrkgg. (Külz, E. u. Wright, A. E.) 452.
Phlorhizin, physiol. Wrkgg. (Külz, E. u. Wright, A. E.) 452.
Phloro-bromin (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 141.
— glucin, Bildg. in den Pflanzen (Waage, Th.) 1017. — Einw. v. Brom (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 140; auf d. Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 157; v. p-Toluidin u. Anilin (Minunni, G.) 510.
— glucine, methylierte (Spitzer, A.) 54.
Pholidolit (Nordenskjöld, G.) 836.
Phoron-pyrrol (Dennstedt, M.) 95.
— pyrrolin (Dennstedt, M.) 95.
Phosphate, Krystallform (Dufet, H.) 542.
— d. Massives v. Dekma (Bleicher) 321.
Phosphor, Best. im Stahlbade basisch zugestellter Öfen (Galbraith) 472. — Darst. (Readman, J. B.) 201. — Molekulargröfse in Lsgg. (Hertz, J.) 938. — Wrkg. d. Lichtes (Pedler, A.) 329.
— basen, tertiäre (Michaelis, A. u. Schenk, A.) 1007.
— iridiumchlorür, Verbb. mit Arsenchlorür (Geisenheimer, G.) 204.
— oxyfluorid (Moissan, H.) 617.
— pentafluorid, Verb. mit Untersalpeters. (Tassel, E.) 82.
— säure, Best. in basischen Schlacken (Arth, G.) 774; im Harne (Guillaume-Gentil, B.) 893; in Silikaten (Friedburg, L. H.) 471.
— — anhydrid, Einw. auf Fettes. (Kipping, F. S.) 91.
— — haushalt d. Zuckerrübenwirtschaften (Märcker) 116. 253. 454.
— trioxyd (Thorpe, T. E. u. Tutton, A. E.) 82.
— vanadinsäure (Friedheim, C. u. Szamatólski, M.) 89.
— wasserstoff, Darst. (Lüpke, R.) 642. — selbstentzündlicher (Gattermann, L. u. Hausknecht, W.) 4. — Verbb. mit d. Haloidverbb. d. Arsens (Besson) 82.
Phosphoreszenz, durch Ozon (Fahrig, E.) 329.
Phosphosiderit (Bruhns, W. u. Busz, K.) 74.
Phosphowolframate, Krystallform (Dufet, H.) 542.
Photographische Platten, Best. d. Empfindlichkeit (Hurter, F. u. Driffield, V. C.) 365.
Photographisches Verfahren, neues (Green, H. G., Crofs, C. F. u. Bevan, E. J.) 984.
Phtalimid, Verbb. mit Phenolen (Ostersetzer, O.) 877.
Phtalimidopropylmalonsäureäthylester (Gabriel, S.) 318.
Phtalsäure, Reduktionsprodd. (Baeyer, A.) 435.
Phtalylamidochinolin (Kyritz, G. M.) 392.
Physostigmin, offizinelle Reaktion (Umney, J. C.) 273.
Phytosterin (Schmidt, E.) 625.
Piaselenole (Hinsberg, O.) 101.
Piasthiole (Hinsberg, O.) 101.
Pikolin (Gardner, J. A.) 107; (Ladenburg, A.) 699; (Stöhr, C.) 880. 881. — neue Synthese (Ladenburg, A. und Sieber, J.) 702.
— betaïn (Krüger, M.) 665.
Pikolyl-äthylalkin (Matsdorff, A.) 701.
— furylalkin (Klein, O.) 700.
Pikrinsäure, Darst. aus rohen Phenolen (de Lom de Berg, E.) 223*.
Pikromerit (Niedzwiedski, J.) 466.
Pikropharmakolith v. Joplin (Genth, F. A.) 596.
Pikrylchlorphenylhydrazin (Willgerodt, C.) 56.
Pilocarpinferrocyanat (Beckurts, H.) 354.

Pilze, zuckerartige Substanzen darin (Bourquelot, E.) 908.
Piment, Fälschungen (Bischoff, C.) 491.
Pinakiolith (Flink, G.; Brögger, W. C.) 971.
Pipekolyl-äthylalkin (Matzdorff, A.) 701.
— furylalkin (Klein, O.) 700.
Piperazin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352.
— gruppe (Bischoff, C. A.) 351.
Piperidin (Berthelot) 539. — Benzylderivv. (Lellmann, E. u. Pekrun, H.) 787.
— basen (Lellmann, E. u. Büttner, M.) 109.
— säure, Synthese (Gabriel, S.) 313.
Piperidyl-äthylalkin (Alexander, H.) 706.
— rhodaninchlorhydrat (Lellmann, E. u. Büttner, M.) 110.
Piperinsäure, Oxydation (Döbner, O.) 448.
Pinen (Wallach, O.) 515.
Pinennitrolbenzylamin, Krystallform (Beyer, P.) 489.
Pinol-dibromid, Krystallform (Beyer, P.) 490.
— nitrolpiperidin, Krystallform (Beyer, P.) 490.
Pitticit (Genth, F. A.) 596.
Plagioklas (Kemp, J. F.) 263.
Platin, elektrolytische Abscheidung (Wahl, W. H.) 360. — Produktion auf d. Erde (Blömeke, C.) 680°.
— sulfocarbid (Schützenberger, P.) 688.
Platinosemiamin (Cossa, A.) 645.
Platosodiamin (Cossa, A.) 645.
Plattnerit, künstl. (Michel, L.) 688.
Pneumoniekokkus (Nikiforoff, M.) 398.
Polarisieren, Fehlerquelle (Herles, F.) 478.
Pollux (Brögger, W. C. u. Bäckström, H.) 837.
Poly-azoverbb., Darst. (Willgerodt, C.) 56.
— basit (Prior, G. T.) 966. — v. Colorado (Endlich, F. M.) 971.
— glycerole (Lewkowitsch, J.) 832.
Polykras (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 261.
Polymethylene (Markownikow, W.) 242.
Polymignyt (Brögger, W. C.) 457.
Porphyr (Brögger, W. C.) 410.
Portlandkalke v. St. Imier (Duparc, L.) 23.
Porzellan, mineralogische Zus. (Vernadsky, W.) 465.
— glasuren (Seger, H.) 1035.
— kokkus (Clauſs, J.) 518.
— thone, Zus. (Vogt, G.) 834.
Preiſselbeersaft, schwere Verdaulichkeit u. Zus. (Mach, E. u. Portele, K.) 633.
Preſs-futter (König, J.) 535°. 766.
— hefenfälschung (Mansfeld) 358.
Primulin, schwefelhaltige Farbstoffe (Trautmann, E.) 440.
Probierfilter, einfaches (Boeſsneck, P.) 226.
Propargenyltetracarbonsäure (Buchner, E. u. Witter, H.) 646.
Propenyl-diphenylureïd (Pinner, A.) 698.
Propenyl-toluylenamidin (Bistrzycki, A. u. Ulffers, F.) 301.
Propyl, Umlagerungen in Isopropyl (Widman, O.) 917.
— aldehyd (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 230.
— amidoameisensäuremethylester (Thomas, J. C. A. S.) 136.
— dimethoxyphenol (Ciamician, G. und Silber, P.) 434.
— hydrocarbostyril (Widman, O.) 917.
— isobutenyltricarbonsäureester (Bischoff, C. A. u. Tigerstedt, A.) 334.
— isopropylnitramin (Thomas, J. C. A. S.) 137.
— nitramin (Thomas, J. C. A. S.) 136.
— phenylpropylharnstoff (Freund, M. u. Immerwahr, P.) 659.
— xylole (Uhlhorn, E.) 432.
Propylenguajakol (Marfori, P.) 817.
Propion-aldehyd (Orndorff, W. R.) 46.
— amid, Bildungswärme (Berthelot und Fogh) 420.
Propionylostruthin (Jassoy, A.) 819.
Proteïn, Verdauungskoeffizienten (Pfeiffer, Th.) 253.
— stoffe, mikrochemische Unterscheidung (Errera, L.) 24.
Protopin (Selle, F.) 706.
Proto-veratridin (Salzberger, G.) 707.
— veratrin (Salzberger, G.) 706.
Proustit (Brögger, W. C.) 411.
Provenceröl, Fälschungen (Bischoff, C.) 491.
Pseudo-akonitsäure (Buchner, E. u. Witter, H.) 646.
— butylen, geometrische Isomerie d. Bromderivv. (Faworsky, A. und Debout, C.) 426.
— curarin (Piesczek, E.) 400.
— jade (Mac Mahon, C. A.) 967.
— jervin (Pehkschen, C.) 446. (Salzberger, G.) 707.
— meconin (Perkin jun., W. H.) 560.
— triphenylmelamin (Buddéus, W.) 486.
Psilomelan (Gorgeu, A.) 712.
Pterolith (Brögger, W. C.) 458.
Ptomaïne (Oechsner de Coninck) 245. — d. Kulturfil. v. Schweinesuchebacillen (v. Schweinitz, E. A.) 759. — Unterscheidung v. Alkaloiden (Ciotto, F. u. Spica, P.) 978.
Ptyalin, Ausscheidung (Bendersky, J.) 791.
Puddler, Schutz (Koppmayer, M. H.) 586°.
Purpur (Letellier, A.) 523.
Purpura lapillus (Letellier, A.) 523.
Pyoktanin (Merck, E. u. Braunschweig) 158. (Jänicke) 517. (Oesterle, O.) 528. — Kontrolle (—sch u. Oesterle, C.) 528.
Pyranilpyroinlakton (Reifsert, A.) 136. (Anschütz, R.) 869.
Pyrazol, Derivv. (Maquenne) 337. — Synthese (Balbiano, L.) 548.
Pyrazolon (Nef, J. U.) 234.

Pyrethrumblüten, giftiges Prinzip (Schlagdenhauffen u. Reeb) 528.
Pyretrotoxinsäure (Schlagdenhauffen und Reeb) 528.
Pyridin (Gardner, J. A.) 107. (Berthelot) 539. — Benzylderivv. (Lellmann, E. u. Pekrun, H.) 787. — Konst. (Ladenburg, A.) 699. — Orthodicarbonss. (Strache, H.) 60. — Vork. im Braunkohlenteer (Rosenthal, Th.) 285.
— basen, Betaïne (Krüger, M.) 665.
— betaïn (Krüger, M.) 665.
— reihe, Synthese einer Base (Pictet, A. u. Béguin, W.) 351.
Pyrit (Liebetrau, E.) 601.
Pyro-chlor (Brögger, W. C.) 459.
— cinchonsäure, Einw. v. Phenylhydrazin (Otto, R. u. Holst, G.) 487.
— — anhydrid (Fittig, R. u. Parker, G.) 44.
— cinchonylphenylhydrazin (Otto, R. u. Holst, G.) 488.
— — (Otto, R. u. Holst, G.) 487.
— glutaminsäure (Wolff, L.) 994.
— gallol, Einw. v. Äthylaldehyd (Causse, H.) 205; auf d. Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 157.
— tritarsäure (Paal, C.) 999.
Pyrolidoncarbonsäure (Wolff, L.) 994.
Pyronon (Feist, F.) 48.
Pyrophysalith v. Finbo (Kenngott, A.) 843.
Pyroxen (Lacroix, A.) 465. (Brögger, W. C.) 415.
— gruppe (Cross, W.) 262.
Pyrrol, Einw. auf Aceton (Dennstedt, M.) 95. — Reagens für Aldehyde (Ihl, A.) — 1028. — Synthese (Paal, C.) 947. 998. — Überführung in seine Homologen (Dennstedt, M.) 689. — Verh. gg. Hydroxylamin (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 297.
— derivate, Bildungsweise (Hantzsch, A.) 50.
Pyrrolenhydrophtalid, Krystallform (Fock, A.) 379.
Pyrrolkern, Stabilität (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 548.
Pyrroyl-brenztraubensäure (Angeli, A.) 298. 548.
— — äthylester (Angeli, A.) 49. 384.
— isonitrosopropionsäure (Angeli, A.) 299.
Pyrryl-methylketon, Einw. d. Oxaldiäthylesters (Angeli, A.) 298. 384.
— phenylpyrrazolmonocarbonsäureäthylester (Angeli, A.) 384.

Quarz (Kemp, J. F.) 263. (Brögger, W. C.) 411. (Liebetrau, E.) 601. — Ausdehnung bei höherer Temperatur (Le Chatelier, H.) 712. — Doppelbrechung (Mallard, E. u. Le Chatelier, H.) 713. — in Pseudomorphosen nach Antimonglanz (Genth, F. A.) 462. — Spaltungsrichtungen (Mallard, E.) 712. — Zirkularpolarisation (Le Chatelier, H.) 713.
Quarz-dihexaeder (Quiroga, F.) 845.
— fremdlinge in Lamprophyren (Becke, F.) 769.
— keratophyre v. Pigeon Point, Entstehung (Bayley, W. S.) 266.
— krystalle v. Villefranque u. Biarritz (Beaugey) 770.
— porphyr (Brögger, W. C.) 410. (v. Siemiradzki, J.) 769.
— syenit (Brögger, W. C.) 410.
— — porphyr (Brögger, W. C.) 410.
— varietäten, Brechungsexponenten (Dufet, H.) 835.
Quassiabitter (Adams, M. A.) 274.
Quecksilber, elektrolytische Abscheidung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 267. — Lötrohrprobe (Charlton, T.) 331. — Lokalisation im tierischen Organismus (Ludwig, E. u. Zillner, E.) 591. — Phosphate (Haack, K.) 736. — Produktion auf d. Erde (Blömeke, C.) 680⁹. — Resorption und Ausscheidung (Böhm, L.) 1022.
— anisyloxyd (Michaelis, A. u. Rabinerson, J.) 439.
— benzamid (Schiff, H.) 301.
— chlorid, Einw. v. Arsenwasserstoff (Franceschi, G.) 900.
— dianisyl (Michaelis, A. u. Rabinerson, J.) 439.
— dimethylanilin (Michaelis, A. u. Rabinerson, J.) 439.
— fulminat (Holleman, A. F.) 878.
— jodid, Einw. v. Phosphor (Venturoli, G.) 901.
— oxyd, rotes (Bosetti, E.) 527.
— salicylat (Andres, H.) 671.
— sulfate (Seyfriedsberger, G.) 376.
— thermometer, Ansteigen d. Eispunktes (Allihn, F.) 570.
— verbb., ammoniakalische (Pesci, L.) 618.
— aromatische (Michaelis, A. u. Rabinerson, J.) 439.
— zinkcyanid (Merck, E.) 158.
Quetenit (Frenzel, A.) 768.

Radiolith (Brögger, W. C.) 460.
Räuchern d. Fleischwaren, Einfl. auf d. Fäulniserreger (Ben, H.) 921.
Raffinerieslrupe (Herzfeld, A.) 799.
Raffinose (Ling, A. R.) 339. — Best. 856; in d. Melasse (Courtonne, H.) 277. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 295.
Rahm, Säuerung (Storch, W.) 69; mittels Bakterienreinkulturen (Weigmann) 356.
Rapskuchenfett (Stellwaag, A.) 255.
Raum, toter, bei chem. Reaktionen (Liebreich, O.) 293.
Raumerfüllung, Einfl. auf d. chem. Prozeſs (Kehrmann, F.) 483.
Reagensflaschen, Verbesserung (Swarts, Th.) 180.

Reagenzien, Konz. (Reddrop, J.) 23.
Reaktion, Sandmeyer'sche (Tobias, G.) 171.
Reaktionen, begrenzte (Prud'homme) 778. — v. Molisch, neue Anw. (Colasanti, G.) 120.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfl. v. Glasoberflächen (Speranski) 293.
Reddingit (Brush, G. J., Dana, E. S. u. Wells, H. L.) 260.
Reflexionsgoniometer (Groth, P.) 535°.
Reisfuttermehl, Verdaulichkeit (Lehmann, F. u. Vogel, J. H.) 922.
— fett (Stellwaag, A.) 255.
Reisstärke, Fabrikation (Berger, J.) 930. 1037.
Reisstroh, Verdaulichkeit (Kellner, O.) 257.
Resorcein (Zulkowski, K. u. Peters, K.) 626.
Resorcin, Äthylierung (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 622. — Einw. v. Chloral (Causse, H.) 205; d. Glyoxyls. (Causse, H.) 205; auf d. Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 157. — Nachw. (Bornträger, H.) 977.
— diäthyläther (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 622.
Rhamno-heptonsäure (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
— heptose (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
— hexansäure (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
— hexit (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
— hexosazon (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
— hexose (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
— oktonsäure (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
Rhamnonsäure, Drehung (Weld, F., Lindsay, J. B., Schnelle, W. u. Tollens, B.) 871.
Rhamnose-diphenylhydrazon (Stahel, R.) 388.
— heptonsäurehydrazid (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907.
Rhodan-butyronitril (Gabriel, S.) 662.
— kalium, Oxydation (Smith, J. H.) 674.
Rhodium, Doppelsalze (Seubert, K. u. Kobbé, K.) 736.
— basen, Konst. (Jürgensen, S. M.) 543.
— doppelnitrite (Leidié, E.) 332.
Rhodizit (Klein, C.) 717.
Rhodizonsäure, Konst. (Nietzki, R.) 1001.
Rhodochrosit v. Franklin (Browning, P. E.) 968.
Rhombenporphyr (Brögger, W. C.) 408.
Ricinus-öl, Alkoholprobe (Wilson, J. A.) 977.
— samen, Keimung (Green, J. R.) 789.
Rindfleisch, Verdaulichkeit (Popoff, M.) 402.
Rindsfett, Fälschung (Mansfeld, M.) 889.
Ringe, einheitliche Schreibweise (Seelig, E.) 97. — mit 2 N u. 2, 3 u. 6 C, Darst. (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 308.
Römerit (Frenzel, A.) 769.
Röstöfen, rotierende (Howell) 536°.
Röstofen, Howell'scher (Kroupa, G.) 288°.
Roggen, ausgewachsener, Verbacken zu Brot (Lehmann, J.) 1014.
— kleienfett (Stellwaag, A.) 255.
Roh-eisen, Best. d. S (Reinhardt, C.) 79.
— faser, Best. (Hönig, M.) 275.
— naphta, Bearbeitung 416°.
— zucker, Darst. rumartiger Prodd. (Herzfeld) 803.
Rohrzucker, Einw. verd. Säuren (Wohl, A.) 338.
— säfte (Schweitzer, H.) 568°.
Rosa canina, Riechstoff d. Samen (Schneegans) 529.
Rosaginin (Pieszczek, E.) 400.
Rosenbuschit (Brögger, W. C.) 457.
Rosenquarz (Kemp, J. F.) 263.
Rosindamin (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 191*.
Rotweinfarbe n'm (Polenske, E.) 174.
Rotzinkerz (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716.
Rubijervin (Salzberger, G.) 706. 707.
Rübe, Vegetationsbedingungen (Hellriegel u. Herzfeld, A.) 765.
Rübensaft, Darst. rumartiger Prodd. (Herzfeld) 803.
— untersuchung (Herles, F.) 536°.
— zuckerfabrikation 568°.
Rum (Sell, E.) 637.
— essenz, Fälschung (Mansfeld, M.) 889.
— façon (Polenske, E.) 639.
Rutil (Liebetrau, E.) 601.
Rutschflächen im bunten Sandsteine (Brauns, R.) 846.

Saatbett (Nobbe, F.) 454.
Saccharifikation durch Malz (Effront, J.) 183. 499. — Einw. d. Mineralss. (Effront, J.) 805.
Saccharin (Peligot) 910. — Einfl. auf die Verdaulichkeit d. Eiweifsstoffe (Stutzer, A.) 588. — Nachw. (Weigle) 28; u. Best. (Hilger, A.) 29. — Verkehr (Strohmer, F.) 633.
— haltige Nahrungs- u. Genufsmittel (Kayser, R.) 16.
Saccharometerskala, Prüfung u. Berichtigung (Ulsch, K.) 569.
Saccharomyces apiculatus (Hansen, E. Ch.) 757.
Saccharose, Inversion durch Salzs. (Bornträger, A.) 908.
Säure, Best. in Ölen (Holde) 568.
— amide, Alkylierung (Tafel, J. u. Enoch, C.) 101.
— amide, Bildg. bei Ggw. v. W. u. Alkali (Hinsberg, O.) 876.
— ester, Bildg. bei Ggw. v. W. u. Alkali (Hinsberg, O.) 876. — Spaltung im Darme (Baas, H. C. L.) 13.
Säuren, isomere, kalorimetrische Unters. (Ossipoff, J.) 199. — jodometrische Best.

(Gröger, M.) 216. — komplexe (Hunt, T. S.) 196; (Friedheim, C.) 738. — organische, Affinitätsgrößen (Bethmann, H. G.) 2; (Bader, R.) 987; Einw. von Phosphortrichlorid (Bothamley, C. H. u. Thompson, G. R.) 811. — zweibasische, Verbrennungswärme (Stohmann, F.) 537.
Säuerling, Preblauer (Ludwig, E.) 75.
Saffran-fälschungen (Bischoff, C.) 491; (Mariani, G.) 634; (Coster, Hoorn und Mazure) 635.
— surrogate (Mariani, G.) 634.
Salepknollen, Schleimzellen (Hartwich, C.) 815.
Salicyl-aldehyddiphenylhydrazon (Stahel, R.) 388.
— amin (Goldschmidt, H. u. Ernst, H. W.) 654; (Tiemann, F.) 876.
— hydrazonbenzoësäure (Tiemann, F.) 876.
— säure, künstl., Reinigung (Henderson, G. G.) 237. — Nachw. (Pinette, J.) 1012; — im Weine (Medicus) 28.
— campher (Léger, E.) 346.
Saligeninoxyessigsäure (Biginelli, P.) 623.
Salipyrin (Guttmann, P.) 832.
— -Riedel (Scholvien, L.) 673.
Salit (Brögger, W. C.) 415.
Salol, Derivv. (Knebel, W.) 434. — Einw. auf d. Nieren (Hesselbach) 589.
Salpetersäure, Best. (Scheiding, F.) 25; (Vortmann, G.) 773; in Düngemitteln (Schmitt, Th. F.) 854; durch Reduktion zu Ammoniak (Ulsch, K.) 926; nach Schulze-Tiemann (Spiegel, L.) 118; im Trinkw. (Schmidt, E.) 167.
— Fabrikation (Andersch, H.) 929; Verbesserung (Guttmann, O.) 724; (Nahnsen, R.) 981. — jodometrische Best. (de Koninck, L. L. u. Nihoul, A.) 530. — Nachw. im Weine (Zecchini, M.) 25. — Reduktion zu Ammoniak (Becker, A.) 1027.
— butyläther (Bertoni, J.) 92.
Salpeterstickstoff, Best. in Düngemitteln (Schmitt, Th. F.) 854.
Salpetrige Säure, Best. im Trinkw. (Thresh, J. C.) 773. — Wrkg. auf d. stickstoffhaltigen Körper (Klobbie, E. A.) 946. — Bildg. aus freiem Stickstoff (Löw, O.) 82. — anhydrid (Ramsay, W.) 82. — Einw. auf organ. Verbb. (Friedburg, L. H. u. Mandel, J. A.) 8.
Salzsäure, D. D. (Perman, E. P.) 537. — Prüfung auf freies Chlor (Brenstein) 269.
Salvatorsaison (Wein, E.) 803.
Salze, feste u. geschmolzene, Elektrizitätsleitung (Grätz, L.) 1. — relative Beständigkeit (Berthelot) 418. 867.
Salzlösungen, Kontraktion (Geritsch, A.) 35; (Umow, N.) 38. — Veränderungen d. Dichte (Mac Gregor, J. G.) 939.
Salzsäure, Sekretion d. verdauenden Magens (v. Jaksch, R.) 886.
Samen, Chemie (Posner, C.) 317.
Sandsteine, äolische auf Fernando de Noroña (Branner, J. C.) 265.
Sanguinit (Miers, H. A.) 967.
Saponin (Pachorukow, D.) 516.
Sapotoxin (Pachorukow, D.) 515.
Sarcina (Lindner, P.) 885.
Sassafrasöl, Phenol (Pomeranz, C.) 62.
Sauerfutter (Kellner, O. u. Sowano, J.) 257; (Kellner, O.) 504*; (König, J.) 766.
Sauerstoff, Absorption (Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J.) 792; in W. u. Alkohol (Timofejew, W.) 777. — Atomgewicht (Noyes, W. A.) 732. — Best. in d. Luft (Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J.) 773. — Darst. (Kassner, G.) 539. — Dichte (Leduc, A.) 421. — Entwicklung nach Kassner (Gawalowski, A.) 986. — Gewinnung auf elektrolytischem Wege (Latchinoff, D.) 640*. — in d. Luft (Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J.) 792.
— verbb., Reduktion durch Mg (Winkler, C.) 643; durch Natrium (Rosenfeld, M.) 942.
Saugteller aus Holzwolle (Camerer, W.) 985.
Schachtofen mit Gasfeuerung (Kroupa, G.) 536*.
Schalenhalter (Boesneck, P.) 226.
Schaum (Rayleigh, Lord) 289.
Schaumwein, Darst. (Gantter, F.) 776*. — Best. d. Zuckermenge (Maumené, E. J.) 499.
Scheibenäpfel, Fälschungen (Bischoff, C.) 491.
Scheidewände, halbdurchlässige, elektrische Eigenschaften (Ostwald, W.) 572.
Schiefer, krystallinische, von Judenburg, Neumarkt u. Obdach (Geyer, G.) 770.
Schiefsofen (Courant u. Moscheles) 226.
Schiefspulver, rauchloses (Schückler, W.) 416*.
Schimmelpilze, Verflüssigung der Gelatine (Hansen, A.) 518.
— Wachstum (Eschenhagen, P.) 250.
Schlackencement 368*; (Lürmann, F. W.) 536*.
Schlagwetterfrage (Homann, E.) 536*.
Schleierkokkus (Clauss, J.) 518.
Schleimsäure, Gärung (Béchamp, A.) 64. — Wrkg. v. PCl_5 (Ruhemann, S. u. Elliott, W. J.) 904.
Schlempekohle, Unters. (Woufsen) 282.
Schmalzfälschung (Mansfeld) 358.
Schmelzpunkte organ. Verbb. (Reissert, A.) 423.
Schmiermittel, Neuerung (Sommer, A.) 935*.
Schmieröle (Martens, A.) 480*.
Schönit (Niedzwiedzki, J.) 466.
Schokolade, Beurteilung 288*. — Fäl-

schung (Jürgensen, Ch.) 890. — Unters. (Bernhard, C. G.) 281.
Schwefel v. Bassick (Busz, K.) 74. — Best. in anorganischen Sulfiden (Blum, L.) 605; in d. kolloidalen Silikaten (Van Bemmelen, J. M.) 270; in Kupfer (Philips, H. J.) 1026; in Stahl u. Roheisen (Reinhardt, C.) 79; in unorganischen Sulfiden (Jannasch, P.) 78; Einw. auf organ. Verbb. (Ziegler, J. H.) 653. — Modifikationen (Muthmann, W.) 375. — Molekulargröfse in Lsgg. (Hertz, J.) 938. — Oxydation, in organ. Verbb. (Berthelot, André u. Matignon) 324. — prismatischer (Schrauf, A.) 836. — rhombischer, aus Schwefelwasserstoff (Ahrens, F. B.) 687.
— cyan, Nachw. (Colasanti, G.) 121.
— dichlorid, Molekulargewicht u. Brechungsvermögen (Costa, T.) 81.
— dioxyd, Einw. auf Metalle (Uhl, J.) 330.
— kieslagerstätten (de Launay) 586°.
— kohlenstoff, Explosion mit Luft u. Stickstoff (Pedler, A.) 330. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 294.
— metalle, Oxydation mittels d. elektrisch. Stromes (Smith, E. F.) 374.
— natrium, Darst. (Sauerschnig, J.) 988.
— säure, Best., Fehlerquelle (v. Meyer, E.) 529. — Dampftension (Perkins, C. A.) 939. — reine, Gehalt an Stickoxydverbb. (Link, A.) 963. — Reinigung für d. Kjeldahl'sche Methode (Lunge, G.) 530. — Rotfärbung (Nörrenberg, R.) 641. — spez. Gew. (Richmond, H. D.) 200.
— anhydrid, D. D. (Perman, E. P.) 587. — Fabrikation (Schuberth, R.) 640*; Verbesserungen der analytischen Methoden (Lunge, G.) 851.
— wässer, Analyse (Vitali, D.) 166. — v. Yorkshire (Bothamley, C. H.) 848.
— wasserstoff, App. (Wilde, H.) 369. — Erzeugung bei d. Alkoholgärung (Sostegni, L. u. Sannino, A.) 112. — Explosion mit Luft u. Stickstoff (Pedler, A.) 330. — Teilung zwischen d. Metallen zweier gelösten Salze (Chesneau, G.) 422.
— wasser, Aufbewahren (Fiumi, J.) 729.
— zink aus Cherokee County (Robertson, J. D.) 464. — Pseudomorphosen nach Antimonglanz u. Auripigment (Prior, G. T.) 966.
Schweflige Säure, Einw. auf Metalle (Uhl, J.) 330. — Gesundheitsschädlichkeit (Pfeiffer, L.) 13. — giftige Wrkg. (Pfeiffer, L.) 960. — volumetrische Umwandlung in CO_2 (Lepsius, B.) 194.
Schweine-fett, Fälschung (Jürgensen, Ch.) 890; (Ambühl, G.) 1016; (Coster, Hoorn u. Mazure) 829.
— seuche, amerikanische (Frosch, P.) 957. — Bacillen (v. Schweinitz, E. A.) 759.
Schweifs, Verdauungsfermente (Bendersky, J.) 791.
Schwemmkanalisation d. Stadt Breslau (Hulwa, F.) 355.
Schwerspat, Doppelbrechung (Mallard, E. u. Le Chatelier, H.) 713.
— zwillinge (Scheibe) 593.
Schwingungshypothese, chemische (Hagemann, G. A.) 34.
Scopoletin (Schmidt, E.) 625.
Scopolia atropoïdes, Bestandteile d. Wurzel (Schmidt, E.) 625.
Scopolin (Bender, C. J.) 147.
Seetang, Zucker (Günther, A. u. Tollens, B.) 646.
Seide, gelbe, Farbstoffe (Dubois, R.) 934. — künstl. (Duvivier) 285. — schwarz gefärbte, Unters. 282.
Seife, Best. d. Fettes (Saupe, M.) 126. — Unters. (Pinette, J.) 894.
Seinewasser, Reinigung (Vaillard) 355.
Selbstverdauung d. Organe (Salkowski, E.) 524.
Selen (Hinsberg, O.) 1036. — Modifikation. (Muthmann, W.) 375.
— chloride, Dissociation (Ramsay, W.) 81.
— mineralien v. Honduras (Dana, E. S. E. u. Wells, H. L.) 264.
— tetrachlorid, Dissociation (Chabrié, C.) 421.
— verbb., aromatische (Chabrié, C.) 9.
Semina Strychni, Wertbest. (Beckurts, H.) 123. 477.
Senf, Fälschung (Abbott, S. W.) 635.
Senarmontit, sublimierter (Arzruni, A.) 407.
Senegin (Atlass, J.) 214.
Senfölessigsäure (Klason, P.) 344.
Sesamkuchenfett (Stellwaag, A.) 256.
Sideronatrit (Genth, F. A.) 595; (Frenzel, A.) 768.
Siedepunkt (Guldberg, C. M.) 2.
Siedetemperaturkurven (Wildermann, M.) 39. 573.
Sielwasser im Frankfurter Klärbecken, Reinigung (Lepsius, B.) 961.
Siemensofen (Head, J. u. Pouff, P.) 536°; (Ackermann) 536°.
Silber, allotropischer Zustand (Prange, A. J. A.) 941. — elektrolytische Abscheidung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 267.
— mafsanalytische Best. (Vitali, D.) 168. — Vork. in vulkanischer Asche (Mallet, J. W.) 319. — Wiedergewinnung aus photographischen Rückständen (Lainer, A.) 284.
— amalgamation (Gmehling, A.) 368°.
— glanz, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406.
— -Kupfer-Mineral (Jacquemin, E.) 711.
— malonat (Massol, G.) 421.
— rückstände, Reduktion (Lainer, A.) 363.
— subfluorid (Guntz) 332.

Silicium, Reduktion durch Mg (Winkler, C.) 644.
Silikate, feurige Bildg. (Elbers, A. D.) 542.
Sillimanit (Vernadsky, W.) 465.
Sirup, Fälschung (Naïdénovitch, A. J. u. Karastojanaw, Ch.; Coster, Hoorn u. Mazure) 829.
Skapolith (Genth, F. A.) 463.
— fels, Vorkommen (Nason, F. L.) 266.
Solanidin d. Kartoffelschöfslinge (Jorissen, A. u. Grosjean, L.) 788.
Solanin, Bildg. in Kartoffeln (Kassner, G.) 790.
Solanum Lycopersicum (Passerini, N.) 582.
Soda-fabrikation, Verbesserungen d. analytischen Methoden (Lunge, G.) 851.
— granite v. Pigeon Point, Entstehung (Bayley, W. S.) 266.
Sodalith (Brögger, W. C.) 414; (Brögger, W. C. u. Backström, H.) 837. 838. — Darst. (Friedel, Ch. u. G.) 715.
Sohllederfabrikation (Borchers, W.) 189.
Sojabohne, japanische 1013. — Fett (Stellwaag, A.) 255.
Sonnenblumenkuchenfett (Stellwaag, A.) 256.
Sonnenstrahlen, Konzentration für chemische Reaktionen (Brühl, J. W.) 130.
Sorbin, Hydrogenierung (Vincent, C. u. Delachanal) 336.
Sorbinsäure, Oxydation (Döbner, O.) 443.
Sorbit, Oxydation (Vincent, C. u. Delachanal) 336.
Sozojodolsalze (Trommsdorff, H.) 211.
Spangolit (Penfield, S. L.) 263. 264.
Spargelkonserven, Fälschung (Jürgensen, Ch.) 890.
Sparteïnferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
Spateisenstein, Röstung (Stahl, W.) 799.
Speichel, Einw. v. Stärke (John, O.) 1022.
Sphärolith — Tachylit v. Sichota (Wenjukoff, P. N.) 844.
Spiegel, mit Silber belegt, Darst. (Kayser. R.) 726.
Spirillen, Färbung d. Geifseln (Trenkmann, 758.
Spirituosen, Beurteilung d. Echtheit 634. — Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 829. — Unters. u. Beurteilung (Fresenius, W.) 283.
Sporen, Widerstandsfähigkeit gg. hohe Temperaturen (Lowith, L.) 760.
Spreng-gelatine (Mac Roberts, G.) 286.
— stoffe, Entzündungstemperatur (Munroe, Ch. E.) 480°.
Spritzflasche mit Ventil (v. Kalecsinski, A.) 900.
Sputum, Unterss. auf Tuberkelbacillen (Kühne, H.) 565.
Stachyose (v. Planta, A. u. Schulze, E.) 138.
Stachys tuberifera, Wurzelknollen (von Planta, A.) 149.
Stärke (Scheibler, C. u. Mittelmeier. H.) 906. — Best. (Hönig, M.) 275. — Einw. v. Kaliumpermanganat (Lintner, C. J.) 690. — Umw. durch den Speichel (John, O.) 1022. — Unters. u. Best. (Leclerc, A.) 124. — Verzuckerung durch Säuren (Flourens, G.) 95.
Stahl, Best. des C (Pettersson, O. u. Smitt, A.) 119; des S (Reinhardt, C.) 79. — bei höheren Temperaturen (Konrad, J. E.) 536°.
— kritische Punkte (Osmond, M. F.) 536°. — Unters., internation. Vereinbarungen (Langley, J. W.) 976.
— erzeugung (Galbraith) 862.
— quelle auf Sylt (Hübener) 846.
— werke d. Gesellschaft v. Denain u. Anzin 536°.
Stanniol, Fälschung (Jürgensen, Ch.) 890.
Stative v. Aluminiumbronze 681.
Staurolith, Vork. in d. Umgebung v. Ouro Preto (Sena, C.) 594.
Steinkohlen, Selbstentzündung (Lighting. J. G.) 416°. — im südöstlichen England (Whitaker, W.) 416°.
Steinnufsspäne, Nährwert (Schuster u. Liebscher) 115.
Steinsalz (Frenzel, A.) 769.
Stephanit (Miersch, H. A.) 406; (Prior. G. T.) 966.
Stereochemie isomerer Stickstoffverbb. (Willgerodt, C.) 196. — d. Stickstoffes (Bischoff, C. A.) 371.
Sterilisieren mit strömendem Wasserdampf (Petri, R. J.) 632.
Stickstoff, Best. (Smith, J. H.) 673; in Düngemitteln (Schmitt, Th. F.) 854; in imprägnierten Eisenbahnschwellen (Grittner, A.) 326; nach d. Kjeldahl'schen Methode (Förster, O.) 721; mittels Natronkalk (Berthelot) 892; im Sauer- u. Prefsfutter (König, J.) 766. — Dichte (Leduc, A.) 421. — d. Nitrate, Best. (Scheiding, F.) 25. — Stereochemie (Hantzsch, A.) 651. — Verlust bei der Analyse (Freydl, J.) 76; in eingesäuerten Futtermitteln (Woll, F. W.) 456. — Zunahme u. Abnahme in d. Ackererde (Pagnoul, A.) 113.
— atom, asymmetrisches (Kraft, F.) 651.
— benzoyl (Curtius, Th.) 913.
— dioxyd (Ramsay, W.) 82.
— dünger (Kellner, O., Kozai, J., Mori, J. u. Nagoaka, N.) 192°.
— frage (Petermann, A.) 114.
— hydrin (Maumené, E. J.) 422.
— quellen d. Pflanzen (Schmitter, A. G.) 253.
— verbb., stereochemischisomere (Hantzsch, A. u. Werner, A.) 650.
— wasserstoffsäure (Curtius) 810. 913.
Stilbengruppe, Isomerieverhältnisse (Walden, P. u. Kernbaum, A.) 345.

Stoffwechsel während d. Kefirkur (Olschanetzky, M. A.) 317.
Stricklava (Brauns, R.) 22.
Strontian, Trennung v. Baryt u. Kalk (Lüdeking, C.) 975.
Struvit aus Koch's Fleischpepton (Arzruni, A.) 407.
Strychnin (Tafel, J.) 665. — (Stöhr, C.) 881. — Gegengifte (Siebold, L.) 960. — Zus. u. Derivv. (Beckurts, H.) 60.
— dihydrat (Tafel, J.) 665.
— ferrocyanat (Beckurts, H.) 354.
— hydrat (Tafel, J.) 665.
— präparate, Wertbest. (Beckurts, H.) 123.
— sulfat, Ätzerscheinungen (Baumhauer, H.) 41.
Stychnol (Tafel, J.) 665.
Styrol, Übergang in Anthracen (Krämer, G. u. Spilker, A.) 1009.
Suberon (Zelinsky, N. D.) 232.
Sublimatverbandstoffe (Pfuhl, E.) 667.
Succin-aminsäure (Wolff, L.) 993.
— imid, Bildungswärme (Berthelot und Fogh) 420.
— phenylamid, Einw. v. Kaliumhypobromit (Hoogewerff, S. u. Van Dorp, W. A.) 143.
Succinylbernsteinsäureäther (Nef, J. U.) 234.
Süfsstoffe, künstl. hergestellte (Strohmer, F.) 633. — neue (Kronberg, H.) 918.
Sulf-aldehyd, physiologische Wrkg. (Lusini, V.) 155.
— aminol (Merck, E.) 158.
— amiosäuren der aromatischen Reihe (Traube, W.) 143.
Sulfate, alkalische, Reduktion durch Wasserstoff u. Kohlenstoff (Berthelot) 38. 867. — Titration (Soltsien, P.) 217.
Sulfide, aromatische, Darst. (Ziegler, J. H.) 652. — Darst. (Weinschenk, E.) 405. — Oxydation mittels d. elektrischen Stromes (Smith, E. F.) 374.
Sulfite (Hartog, P. J.) 200.
Sulfitlauge (Barth, K.) 188; (Weld, F., Lindsay, J. B., Schnelle, W. u. Tollens, B.) 871.
Sulfo-cinchoninsäure (Buch, A. u. Königs, W.) 754.
— carbaniltoluylenoxamethan (Schiff, H. u. Vanni, A.) 311.
— cyanwasserstoffsäure, Nachw. (Colasanti, G.) 121.
— gruppe, katalytische Reduktion (Löw, O.) 944.
— halit (Penfield, S. L.) 263.
— oxynaphtoësäure (Dahl & Co.) 224*.
— säuren, Darst. zu Desinfektionszwecken (Artmann, A.) 368*.
Sulfone, Spaltbarkeit (Stuffer, E.) 100.
Superphosphate (Stoklasa, J.) 761; (Thomson, A.) 922. — Best. d. W.'s (Stoklasa, J.) 612.
Syenit (Brögger, W. C.) 410.
— pegmatitgänge d. norwegischen Augit- und Nephelinsyenite (Brögger, W. C.) 408. 456.
Sylvestrennitrolbenzylamin, Krystallform (Beyer, P.) 489.

Tabak, Düngungsverss. (Mayer, A.) 763.
— Verbrennlichkeit (Mayer, A.) 764.
Tabaks-blätter, Asche (van Bemmelen, J. M.) 314.
— kultur (van Bemmelen, J. M.) 267.
Tachylit (Quiroga, F.) 845.
Tafelglas, Irisieren (Jolles, A. u. Wallenstein, F.) 175.
Talk, chem. Konst. (Clarke, F. W. und Schneider, E. A.) 258.
Talgsorten, Erstarrungspunkte (Finkener) 678.
Tamarugit (Schulze) 598.
Tannin (Böttinger, C.) 387. 692. — Best. durch Jod (Moullade, A.) 531; in Rinden etc. (Hinsdale, S. J.) 478.
Taurin, Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 294.
Tautomere Verbb. (Nef, J. U.) 233. 342.
Teer-öle, wss. Lsg. (Dammann, W.) 896*.
— pech, Wertbest. (Muck, F.) 288°.
— prodd., desinfizierende Wrkg. (Schottelius; Engler, C.) 887.
Tellur, maßanalytische Best. (Brauner, B.) 604.
— mineralien v. Honduras (Dana, E. S. E. u. Wells, H. L.) 264.
Temperatur, kritische, Verflüssigung (Fuchs, K.) 684.
Tephrowillenit (König, G. A.) 711.
Terbinerden, Äquivalent (Lecoq de Boisbaudran) 811.
Terephtalsäure, Reduktionsprodd. (Baeyer, A. u. Herb, J.) 237.
— dimethylester, Krystallform (Muthmann, W.) 423.
Terpenderivv., krystallographische Unterss. (Beyer, P.) 489. 811.
Terpene, Konst. (Wallach, O.) 514. — Überführung in Hydroxylol (Wallach, O.) 514.
Terpentin, Oxydation im Sonnenlicht (Armstrong, H. E.) 241.
Terpentinöl (Dunwody, R. G.) 241. — Nachw. u. Best. d. Petroleums 125. — spez. Gew. (Renard, A.) 188.
Terpenylsäure, trockene Destillation (Amthor, C. u. Müller, G.) 880.
Terpin, Nachw. im Harn (Loison) 121.
Terpinol, Darst. (Pellegrini, L.) 554.
Tertiärbutylcarbinol (Freund, M. u. Lenze, F.) 646.
Tertrichloromethyltriazidin (Béhal u. Choay) 94.
Tetanus (Faber, K.) 629.

Tetanusgift (Tizzoni, G. u. Cattani, G.) 520.
Tetardoëdrie (Becke, F.) 844.
Tetra-äthylglutarimidin (Dietz, R.) 694.
— amidotriphenylbenzol (Mellin, E.) 745.
— brom-diallyle (Sabanejeff, A. P.) 228.
— — dinitrobenzol (Jackson, C. L. u. Bancroft, W. D.) 51.
— — tetraketohexamethylen (Nef, J. U.) 552.
— acetyläthyldiresorcin (Hersig, J. und Zeisel, S.) 875.
— chlor-benzilcarbonsäuren (Auwers, K. u. Meyer, V.) 384.
— — dimethylchinoxalin, Krystallform (Fock, A.) 379.
— — phenol (Hugounenq, L.) 300.
— — tetraketohexamethylen (Nef, J. U.) 552.
— decylaldoxim (Krafft, F.) 429.
— decylamin (Krafft, F.) 430.
— äthylsuccinimidin (Pinner, A.) 693.
— hydrochinolin (Lellmann, E. u. Boye, H.) 108. — Benzylderivv. (Lellmann, E. u. Pekrun, H.) 787.
— — dimethylanilinthiosulfosäureindamin (Lellmann, E. u. Boye, H.) 108.
— — naphtalin (Bamberger, E. u. Kitschelt, M.) 107.
— — naphtalsäuremethyläther, Krystallform (Duparc, L. u. Le Royer, A.) 545.
— — phenylmethylfurfuran (Paal, C.) 1000.
— — phtalsäuren (Baeyer, A.) 486.
— — terephtalsäure (Baeyer, A. u. Herb, J.) 239. — Krystallform (Muthmann, W.) 424.
— — — dimethylesterdibromid, Krystallform (Muthmann, W.) 425.
— — — diphenylester, Krystallform (Muthmann, W.) 424.
— methyl-benzidin (v. Perger, H. u. Ulzer, F.) 580.
— — diamido-diphenylmethan (Wallach, O.) 997.
— — — thiobenzophenon (Wallach, O.) 997.
— — phloroglucin (Spitzer, A.) 579.
— — strychnindihydratjodmethylat (Tafel, J.) 666.
— methylen-dicarbonsäuren (Markownikow, W.) 282.
— — dinitramin (Dekkers, P. J.) 135.
— — glykol (Dekkers, P. J.) 135.
— — oxyd (Dekkers, P. J.) 136.
— naphtylharnstoff (Kym, O.) 101.
— naphtylharnstoff (Kühn, B. u. Landau, N.) 344.
— nitro-chlorazobenzol (Willgerodt, C.) 57.
— — nitrosodisazobenzolchlorphenylhydrazin (Willgerodt, C.) 57.
— — phenolphtaleïn (The Clayton Aniline Comp. Limited) 616*.
— — triphenylbenzol (Mellin, E.) 745.
— oxystearinsäure (Reformatzky, A.) 42.
Tetra-phenyl-pyrrol (Ciamician, G. und Zanetti, C. U.) 549.
— — tetracarbazon (Culmann, J.) 387.
— — thiophen, Synthese (Ziegler, J. H.) 653.
— propyl-glutarimidin (Dietz, R.) 694.
— — succinimidin (Pinner, A.) 693.
Tetracipiperazin (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 306.
Tetracipiperazine d. aromatischen Reihe (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 307.
Tetradymit (Genth, F. A.) 462.
Tetrazotetramethyldiamidodiphenyl (v. Perger, H. u. Ulzer, F.) 581.
Tetrilendicarbonsäure, symmetrische (Markownikow, W.) 282.
Texasit (Hofmann, A.) 20.
Thalliumsalze, physiologische Wrkg. (Blake, J.) 403.
Thee, Best. d. Caffeïns (Vité, F.) 274. — Fälschung (Coster, Hoorn und Mazure) 635; (Niederstadt) 889; (Bischoff, C.) 491; (Dragendorff, G.) 492. — gefälschter u. gebrauchter (Tichomirow, W. A.) 860. — Gehalt an Theïn (Paul, B. H. und Cownley, A. J.) 491.
— blätter, grüne u. rote (Kozai, J.) 1013.
Theïn, Best. im Thee (Spencer, G. L.) 172.
Theobromin, Best. (Eckenroth, H.) 1035. — diuretische Wrkg. (Gram, Ch.) 590.
Thermo-meter aus Jenaischem Normalglas (Allihn, F.) 570.
— potential v. Salzlagg. (Umow, N.) 38.
— regulator (Ulsch, K.) 683.
— säule, Gülcher's (Langbein, G.) 685.
Thialdin, physiologische Wrkg. (Lusini, V.) 588.
Thiazolgelb (Trautmann, E.) 441.
Thiol (Zeeden, A.) 830.
Thio-benzamid (Wallach, O.) 997.
— benzanilid (Wallach, O.) 997.
— biazolon (Freund, M. u. Kuh, F.) 658.
— carbamidophenol (v. Chelmicki, St.) 873; (Seidel, P.) 874.
— carbamincyamid (Smolka, A.) 340.
— carbonylmethylamidophenol (Seidel, P.) 875.
— dibuttersäure (Gabriel, S.) 668.
— dibutyronitril (Gabriel, S.) 668.
— flavine (Cassella, L. & Co.) 287*.
— harnstoff, Umwandlung in Harnstoff (Maly, R.) 577.
— hydantoïn (Klason, P.) 344.
— methylanilin (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 876.
— naphtolsulfosäure (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 128*.
— phtalid (Day, A. W. u. Gabriel, S.) 661.
— phenyl-methylpyrazolon (Michaelis, A.) 656.
— — naphtylamin (Kym, O.) 652.
— schwefelsaure Salze (Fock, A. u. Klüfs, K.) 201.
Thioxanthon, Darst. (Ziegler, J. H.) 653.

Thionylmethylanilin (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 876.
Thiophen (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 549. — Darst. (Friedburg, L. H.) 8. — Synthese (Paal, C.) 947. 998. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 294.
— aldehyd (Hantzsch, A.) 141.
Thomas-schlackenmehl (Schucht) 859. — Nachw. fremder Rohphosphate (Blum, L.) 613.
— stahl (Gouvy, A.) 536°. — Darst. (Springorum) 328°.
Thomsonit (Brögger, W. C.) 461.
Thone, Zus. (Vogt, G.) 258.
Thonerde, Best., im Betriebe (Kretzschmar, M.) 675. — Krystallisation (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716. — maßanalytische Best. im Natriumaluminat (Lunge, G.) 27.
— salze, Best. d. Gesamtacidität (Heidenhain, H.) 607.
Thon-industrie 288°.
— waren, Klassifikation (Hartig) 175.
Thorit (Brögger, W. C.) 413.
Thymochinonderivate, Konst. (Mazzarra, G.) 53. 620.
Thymol, Derivv., Konst. (Mazzara, G.) 549. — Nachw. (Borntträger, H.) 977.
Tiere, landwirtschaftlich-schädliche (Bos, J. R.) 504°.
Tiefbrunnenwässer, eisenhaltige (Proskauer, B.) 825.
Tierkohle, reine (—n.) 811.
Tiglinsäure (Ahrens, F. B.) 708.
Tinguait (Brögger, W. C.) 408.
Tirolit v. Utah (Hillebrand, W. F. u. Dana, E. S.) 261.
Titan in Hohöfen (Rossi, A. J.) 177. — Reduktion durch Mg (Winkler, C.) 644.
— chlorid, Einw. auf Metalle (Lévy, L.) 333.
— olivin, optische Eigenschaften (Lacroix, A.) 712.
— phosphate (Ouvrard, L.) 423.
Titanit (Kemp, J. F.) 263.
Toluchinaldin, Oxydation (Meyer, R.; Rist, E.) 445.
Toluidin, Einw. auf d. Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 156. — geschwefelte Kondensationsprodd. (Pick, Lange & Co.) 936*.
Toluidooxythymochinon (Mazzara, G.) 621.
Toluol, Gewinnung aus Petroleum (Hlawaty, F.) 368*.
— azonaphtylphenylamin (Matthes, P.) 59.
Toluyl-amid (Purgotti, A.) 56. — Nitro- u. Amidoderivv. (Purgotti, A.) 953.
— nitromethan (Heilmann, E.) 1005.
— säuretoluid (Goldschmidt, H.) 660.
Toluylen-dioxymethan (Schiff, H. u. Vanni, A.) 310.
— urethane (Schiff, H. u. Vanni, A.) 310.
Tolyl-benzylendiamin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 439.
Tolyl-glycin, Derivv. (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352.
— imidodiessigsäure (Bischoff, C. A. und Hausdörfer, A.) 352.
— — monotoluid (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 352.
— isochinolin (Heilmann, E.) 1005.
— phenyl-diacipiperazin (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 353.
— — keton, isomere Oxime (Hantzsch, A.) 342. — stereochemisch-isomere Oxime (Hantzsch, A.) 749.
— — ketoxim (Hantzsch, A.) 343.
— sulfaminsäure (Traube, W.) 143.
Tomatenfrucht, chem. Zus. (Briosi, G. u. Gigli, T.) 10.
Topinambur (Ulbricht) 209.
Torflager v. Edensee (Aigner, A.) 616°.
Totenklee (Bäfsler, P.) 504°.
Toxikologische Chemie (Ciotto, F. u. Spica, P.) 978.
Toxopepton (Petri, R. J.) 630.
Transvaalit (Mac Ghie, Th. B. u. Clark, J.) 265.
Trauben-säure, Bildg. durch Oxydation ungesättigter Säuren (Döbner, O.) 443.
— weine, Unterscheidung v. Obstweinen (Kulisch, P.) 532.
— zucker, optische Isomeren (Fischer, E.) 647.
Trehalose, Vork. u. Verschwinden in d. Pilzen (Bourquelot, E.) 882.
Tremolit (Kemp, J. F.) 263; (Brögger, W. C.) 457.
Tri-acetamid (Hentschel, W.) 383.
— acetyl-triphenyltriamidobenzol (Minunni, G.) 512.
— — tritolyltriamidobenzol (Minunni, G.) 511.
— acipiperazine der aromatischen Reihe (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 307.
— äthyl-amin (Gardner, J. A.) 107.
— — benzylammonium (Collie, N. und Schryver, S. B.) 547.
— — methylammonium (Collie, N. und Schryver, S. B.) 547.
— — orcin (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 623.
— — — monäthyläther (Herzig, J. und Zeisel, S.) 623.
— — pyrrol (Dennstedt, M.) 689.
— — resorcin (Herzig, J. und Zeisel, S.) 622.
— — — monoäthyläther (Herzig, J. und Zeisel, S.) 622.
— — sulfoharnstoffpikrat (Noah, G.) 430.
— allylfurfuran (Bischoff, C. A. u. Hausdörfer, A.) 230.
— amidodiphenylamin (Nietzki, R. und Ernst, O.) 310.
— anilidobenzol (Jackson, C. L. u. Bancroft, W. D.) 51.
— benzamid (Curtius, Th.) 916.
— benzoyl-ditolyldiamidomonooxybenzol (Minunni, G.) 511.

Tri-benzoyl-triphenyltriamidobenzol (Minunni, G.) 512.
— — tritolyltriamidobenzol (Minunni, G.) 511.
— benzylhydroxylamin (Behrend, R. u. Leuchs, K.) 7.
— brassidin, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
— brom-chiroline (Claus, A. u. Heermann, P.) 704.
— — trimethylpyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— carballylsäuremethyläther (Barthe, L.) 506.
— chlor-buttersäure, Salze (Bocquillon-Limousin) 990.
— — essigsäure (Salzer, Th.) 830. 831; (Langkopf, O.) 831; (Langkopf, O.; Fischer, B.) 964.
— — naphtaline, gleichkernige (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 104.
— cyanide, neue Reihe (Krafft, F. und König, G.) 442.
— decylchinolin (Krafft, F.) 430.
— dymit (Mallard, E.) 18. 885.
— erucin, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
— ketohexamethylen II (Hantzsch, A.) 142.
— laurin, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
— methyl-allylammonium (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 546.
— äthylammonium (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 546.
— — benzylammonium (Collie, N. u. Schryver, S. B.) 547.
— — bernsteinsäure (Bischoff, C. A.) 92; (Auwers, K. u. Jackson, L. L.) 136.
— — carbinol, Dehydratation (Wolkow, A.) 42.
— — dihydrochinolin (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 390.
— — essigsäure (Reformatzky, S.) 91.
— — furfuran (Laycock, W. F.) 382.
— — gallussäure, Krystallform (Fock, A.) 40.
— — guanicil (Curatolo, T.) 950.
— — isoamylammonium (Collie, N. und Schryver, S. B.) 546.
— — isobutylammonium (Collie, N. und Schryver, S. B.) 546.
— — isopropylammonium (Collie, N. und Schryver, S. B.) 546.
— — chinolin, Oxydation (Ohler, L.) 445.
— — phenyl-ammonium (Collie, N. und Schryver, S. B.) 547.
— — — methan, Derivv. (Senkowski, M.) 383.
— — propylammonium (Collie, N. und Schryver, S. B.) 546.
— — pyrogallol, Krystallform (Fock, A.) 40.
— — — harnstoff, Krystallform (Fock, A.) 40.
— — pyrrolidin (Tafel, J. u. Neugebauer, A.) 95.
Tri-äthyl-tetrahydrochinolin (Fischer, E. u. Meyer, J.) 696.
— merit (Flink, G.; Brögger, W. C.) 971.
— methylen-cyanid, Imidoäther (Dietz, R.) 694.
— — guajakol (Marfori, P.) 816.
— — imin (Ladenburg, A. u. Sieber, J.) 702.
— — tetrasulfid (Baumann, E.) 297.
— — tricarbonsäuren, symmetrische (Buchner, E. u. Witter, H.) 646.
— myristin, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 781.
— nitro-chlorazobenzol (Willgerodt, C.) 56.
— — isobutyltoluol (Bauer, A.) 431.
— — mononitrosochlorazobenzol (Willgerodt, C.) 57.
— — nitroso-azobenzol-azochlorbenzol (Willgerodt, C.) 57.
— — — phenylhydrazin (Willgerodt, C.) 57.
— nitroso-triphenyltriamidobenzol (Minunni, G.) 512.
— — tritolyltriamidobenzol (Minunni, G.) 511.
— oxytritolyläthane (Brückner, C.) 99.
— phenyl-aminderivv. (Herz, R.) 744.
— — benzol (Mellin, E.) 745.
— — biguanid (Rathke, B. u. Oppenheim, R.) 146.
— — dicarbimid (Rathke, B. u. Oppenheim, R.) 146.
— — guanylthioharnstoff, Entschwefelung (Rathke, B. u. Oppenheim, R.) 146.
— — triamidobenzol (Minunni, G.) 512.
— sulfodimethyldimethylentrisulfon (Baumann, E.) 297.
— thioameisensäureester, Oxydation (Laves, E.) 101.
— tolyltriamidobenzol (Minunni, G.) 510.
Trink-quellen v. Luhatschowitz (v. John, C. u. v. Foullon, H. B.) 772.
— wasser, bakteriologische Untersuchung (Migula, M.) 758; (Schmelck, L.) 517. — Best. d. Nitrite (Thresh, J. C.) 773. — v. Krems (Mareck, F.) 355. — Warschauer (Bujwid) 823. — verhältnisse d. Stadt Erlangen (Crone, J.) 208.
— tomit (Brögger, W. C.) 459.
— topin (Kauder, E.) 624.
— urete (Smolka, A.) 341.
Trocken-apparat (Sidersky, D.) 227.
— apparate zur Fettbest. (Förster, O.) 225.
— schrank für konstante Temperatur (Greff, H.) 130. — Wageningen'scher (Wrampelmeyer, E.) 572.
Tropidin (Einhorn, A.) 708. — Umwandl. in Tropin (Ladenburg, A.) 313.
Tropin-carbonsäure (Liebermann, C.) 665.
— säure (Liebermann, C.) 665.
Truxillsäuremethyläther, Krystallform (Fock, A.) 378.
Truxillsäuren (Liebermann, C.) 749.
Trypsin, Ausscheidung (Benderaky, J.) 791.

Tuberkelbacillen, Nachweis im Sputum (Kühne, H.) 565.
Tuberkulose, Übertragung durch Butter (Gasperini, G.) 355.
Türkis (Genth, F. A.) 462.
Türkischrotöl (Juillard, P.) 689.
Turmalin (Kemp, J. F.) 263; (Liebetrau, E.) 601; (Frenzel, A.) 769; chem. Natur (Rammelsberg, C.) 717. — Zus. (Rheineck, H.) 75.
— zwilling (Bauer, M.) 841.
Turnerit, Fundorte (Gonnard, F.) 717.
Tussahseide, Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd (Köchlin-Baumgarten, H.) 863.
Typhus, Verbreitung durch Milch (Roth, E.) 69.
— bacillen, Biologie (Janowski, Th.) 519.
— bacillus (Schiller) 163. — im Trinkw., Verh. (Karlińsky, J.) 252.

Ulexin (Gerrard, A. W. u. Symons, W. H.) 245.
Ultramarin, Geschichte (Wunder, J.) 616°. — künstl., Entwickelung (Wolf, F.) 687.
Undecylacetylmelitriose (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 96.
Undecylensäure-äthylester (Nördlinger, H.) 428.
— methylester (Nördlinger, H.) 428.
Unter-chlorige Säure, Nachw. im Chlorw. (Salzer, Th.) 472.
- chlorigsaures Natron, elektrolytische Darst. (Andreoli) 776*.
— salpetersäure, Verb. mit Phosphorpentafluorid (Tassel, E.) 82.
— schwefelsäure, Doppelsalz (Bodländer, G.) 617.
— schwefligsaure Salze, Krystallform (Wyrouboff, G.) 686.
Uran, Nachw. kleiner Mengen (Fairly, Th.) 1028. — physiol. Wrkg. (Woroschilsky, J.) 453.
— pecherz, Vork. v. Stickstoff (Hillebrand, W. F.) 968.
— phosphate (Ouvrard, L.) 203.
Urate, alkalische (Matignon, C.) 96.
Urete (Smolka, A.) 341.
Uricacidaemie (v. Jaksch, R.) 590.
Urwaldboden, Fruchtbarkeit in Deli (Van Bemmelen, J. M.) 453.
Utahit (Genth, F. A.) 596.

Valentinit, sublimierter (Arzruni, A.) 407.
Valenz (Hunt, T. S.) 196. — Demonstration (Lepsius, B.) 195.
Vanadin, Fluorverbb. (Piccini, A. Giorgis, G.) 787.
— arseniat (Friedheim, C. u. Schmitz-Dumont, W.) 739.
— sulfosalze (Krüfs, G. u. Ohnmais, K.) 738.
— wolframate (Rothenbach, F.) 902.
Vanillin in d. Samen v. Rosa canina (Schneegans) 529. — Vork. in d. Gewürznelken u. im Nelkenöl (Jorissen, A. u. Hairs, E.) 828.
Vegetalin (Jean, F.) 1011.
Vegetationsverss. d. Moorkulturversuchsstation in (Jönköping (v. Feilitzen, C.) 224°.
Ventilationsröhren, Best. d. Luftgeschwindigkeit (Schönwert, A.) 490.
Ventilspritzflasche (v. Kalecsinski, A.) 900. 707.
Veratrin, krystallisiertes (Ahrens, F. B.) — säure (Perkin jun., W. H.) 560.
Veratroidin (Pehkschen, C.) 446.
Veratrol (Marfori, P.) 816.
Veratrum album, Alkaloide (Salzberger, G.) 706.
Verbrennungen unter hohem Drucke (Hempel, W.) 117.
Verbrennungswärme organischer Verbb. (Dieffenbach, O.) 292. — einiger Schwefelverbb. (Berthelot u. Matignon) 294. — organ. Verbb. (Stohmann, F.) 939.
Verdampfung in indifferentem Gase (Schall, C.) 134.
Verdampfungswärme d. verflüssigten Gase (Mathias, E.) 684.
Verdauung (Herzen, A.) 586. — im Dünndarm beim Menschen (Boas, J.) 12. — v. Fleisch bei Schweinen (Ellenberger u. Hofmeister 151. — v. Käse (Rubner) 151. — d. Organe (Salkowski, E.) 524. — Sekretion v. HCl (v. Jaksch, R.) 886.
— fermente, Ausscheidung aus d. Organismus (Bendersky, J.) 791. — des Schweifses (Bendersky, J.) 791.
Versilberte Waren, Prüfung (Buchner, G.) 895.
Versilberung v. Glas (Kayser, R.) 726.
Versuchsmolkerei Kleinhof-Tapiau (Hittcher) 492.
Vexierfarben (Strohschein, J. E.) 808*.
Viehwirtschaft d. Versuchsstation Kiel (Schrodt, M.) 208.
Vivianit (Dudley, W. L.) 464.
Vorlesungsvers. (Shaw, S.) 987.
Vulkane, Charakteristik (Dana, J. D.) 266. — v. Cimini (Mercalli, G.) 845.
Vulkanischer Boden in Deli (Van Bemmelen, J. M.) 267.

Wachholderbeerbranntwein (Behrend, P.) 639.
Wachs, Fälschung (Mansfeld, M.) 358. 1015. — Unters. (Kayser, R.) 126; (Buisine, A. u. P.) 220. — weifses und gelbes (Dieterich, E.) 212.
— arten, Best. d. spez. Gew. (Gawalowski, A.) 502.
Wärme, tierische (Berthelot) 4.
Wässer, industrielle, Analyse (Vignon, L.)

127. — natürliche, Härtebest. (Neugebauer, E. L.) 603.
Waschflasche, Ventil (Browne, D. H.) 369.
Wasser, Best. in d. kolloidalen Silikaten (Van Bemmelen, J. M.) 270. — Bewegung im Boden (King, F. H.) 762. — chemisch gebundenes (Schneider, L.) 371. — Präparation nach Bérenger und Stingl (Kalmann, W.) 508. — Reinigen u. Weichmachen (Doremus', Ch. A.) 32*. Unters. (Dickmann, F.) 603.
— dampf, Zerlegung (Hautefeuille, P. u. Margottet, J.) 293.
— digestionsverfahren (v. Lippmann, E. O.) 125.
— gas (Walrand, Ch.) 480°; (Schmidhammer, W.) 536°; (Shelton, F. H.) 640°. — Darst. (Rose, G., Baird, A. u. Baird, M. B.; Hart, G. W.) 501.
— leitungen, Gefahr d. Bleirohrverwend. (Seydel, C.) 919.
— mikroben (Altehöfer) 517.
— reinigung (Stehlik, A.) 159.
— stoff (Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J.) 988. — Absorption in W. u. Alkoh. (Timofejew, W.) 777. — Atomgewichtsbest. (Morley, E. W.) 734. — Darst. (Hart, G. W.) 501. — Gewinnung auf elektrolytischem Wege (Latchinoff, D.) 640*. — Verunreinigung (Morley, E. W.) 734.
— — superoxyd, Anw. f. d. Analyse (Jones, C. H.) 1027; zum Bleichen v. Wolle u. Seide (Köchlin-Baumgartner, H.) 863. — Best. (Jones, C. H.) 1027. — Bildung (Dunstan, W. R. u. Dymond, T. S.) 84. — desinfizierende Wirk. (Altehöfer) 517. — Nachw. kleiner Mengen (Fairly, Th.) 1028. — technisches (Bourgougnon, A.) 174.
— stromheizapparat (Knorr, R.) 490.
— versorgung II. (Piefke, C.) 207. — Magdeburgs (Ohlmüller) 630. — d. Stadt Breslau (Hulwa, F.) 355.
Weibyeït (Brögger, W. C.) 462.
Wein, Best. d. Äpfels. (Schneider, M.) 277; (Niederhäuser, E.) 172. 476; einiger Bestandteile (Martelli, D.) 29; d. Glycerins (Oliveri, V. u. Spica, M.) 611; der Milchs. u. Butters. (Mach, E. u. Portele, K.) 327; d. Saccharins (Hilger, A.) 29; d. Weins. (Schneider, M.) 277; d. Weinsteins (Schneider, M.) 277. — Essigstich (Amthor, K.) 361. — Fälschung (Mansfeld) 358; (Coster, Hoorn u. Mazure) 829. — Nachw. v. Farbstoffen (Vitali, D.) 797; (Weirich, J.) 274; v. Nitraten (Zecchini, M.) 25; d. Salicyls. (Medicus) 28. — Umschlagen (Kramer, E.) 180.
Weine, Bouquet (Rommier, A.) 181. — a. d. Churer Rheinthale (Bosshard, E.) 983. — Ersatz d. Gipsens (Casthélaz, J.) 862. — gallisierte, Zus. (Kayser, R.) 726. — gegipste, Verbindungsform d. Schwefelsäure (Roos, L. u. Thomas, E.) 931. — indirekte Extraktbest. (Haas, B.) 798. — rechtsdrehende (List, E.) 182. — russische (Almedingen, A. N.) 361. — Veltliner (Bosshard, E.) 983.
Weinessig, Fälschung (Dragendorff, G.) 492; (Van den Berghe, J.) 634.
— hefe, Analyse (Philips, B. u. Co.) 980. — Darst. (Rommier, A.) 247. 804.
— säure, Anilide u. Toluide (Bischoff, C. A. u. Nastvogel, O.) 307. — Best. in Rohmaterialien (Lampert & Co.) 279. — — im Weine (Schneider, M.) 277. — Elektrolyse (Friedel, C., Combes A. u. Combes, Ch.) 45.
— — lösung, Leitungsfähigkeit (Magnanini, G.) 685.
— statistik für Deutschland 981.
— stein, Analyse (Philips, B. & Co.) 980. — Best. im Weine (Schneider, M.) 277.
Weifsbleierz (Michel, L.) 595.
Weifser Marmor aus Kiefersfelden (Böhme) 368°.
Weifser Sandstein (Böhme) 368°.
Weifsspiefsglaserz (Arsruni, A.) 407.
Weifswein, Fälschung (Van den Berghe, J.) 634.
Weizenkleienfett (Stellwaag, A.) 255.
— mehl, Fälschung (Jürgensen, Ch.) 890.
— sorten, Klebergehalt u. Backfähigkeit (Meyer, H. W.) 1014.
Werre, Verunreinigung (Schreib, H.; Renk) 887.
Widerstand, elektrischer, d. Metalle (Le Chatelier, H.) 685.
Wichse, säurefreie (Bense, F.) 936*.
Wickenfett (Stellwaag, A.) 255.
Wiesenheu, Verdaulichkeit (Lehmann, F. u. Vogel, J. H.) 922.
Willemit (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716.
Wintergrün, Zus. (Power, F. B.) 517.
Winterventilation (Budde, V.) 535°.
Wismut, Oxyjodüre (Astre, Ch.) 671.
— kaliumjodide (Astre, Ch.) 86.
Wöhlerit (Brögger, W. C.) 456.
Wolfram, elektrolytische Abscheid. (Smith. E. F. u. Frankel, L. K.) 267.
— vanadate (Friedheim, C.) 87; (Rothenbach, F.) 902.
Wolle, Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd (Köchlin-Baumgartner, H.) 863.
Würze, Behandl. mittels der Zentrifuge (Jörgensen, A.) 184. — Zus. (Elion, H.) 182. 183.
Wulfenit (Frenzel, A.) 769.
Wurst, Vergiftungen (Gaffky u. Paak) 162. — waren, Fälschung (Mansfeld, M.) 889.
Wurzelknöllchen d. Erbse (Prazmowski, A.) 316. 585.

Xenotim (Brögger, W. C.) 412.
Xylalphtalid (Heilmann, E.) 1005.

Xylalphtaliddinitrür (Heilmann, E.) 1005.
Xylalphtalimidin (Heilmann, E.) 1005.
Xylol, Chlorierungsprodd. (Claus, A. und Burstert, H.) 52. — Gewinn. aus Petroleum (Hlawaty, F.) 368*. — Schmelzp. Reissert, A.) 423.
— disulfos. (Wischin, R.) 871.
Xylose (Fischer, E.) 649. — Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 295.
Xylyl-hydrazin (Klauber, A.) 580.
— — sulfosäure (Klauber, A.) 580.
— phenylacetoximcarbonsäure (Heilmann, E.) 1005.
— sulfaminsäure (Traube, W.) 148.

Zahntürkis (Jannettaz, E.) 715.
Zellmembran, pflanzliche, Zus. (Schulze, E.) 649. — Bestandteile, Farbenreaktionen (Mangin, L.) 475.
Zentralnervensystem, Färbung durch Galleïn (Aronson, H.) 529.
Zentrifugenfilter (Stehlik, A.) 159.
Zeolithe (Brögger, W. C.) 461. — des Berges Simiouse (Gonnard, F.) 714. — d. Gneifse von Cambo (Lacroix, A.) 18.
Zimmtöl (Ballard) 581; (van Hulst, L.) 831.
Zimmtsäure, Überführung in Isozimmts. (Erlenmeyer, E.) 955.
Zink, Best. in imprägnierten Eisenbahnschwellen (Grittner, A.) 326; in seinen Erzen (Coda, D.) 272. — Einw. auf verdünnte Schwefels. (Pullinger, F.) 645. — Silikatverbb. (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 716. — Trennung v. Eisen u. Mangan (Riban, J.) 120. — volumetrische Best. (Blum, L.) 273.
— blende (Brögger, W. C.) 411; (Frenzel, A.) 769.
— gewinnung in Schachtöfen (v. Rösing) 328°.
— oxyd aus einem Hohofen (Cundall, J. T. u. Hutchinson, A.) 966.
— spat (Michel, L.) 595.
— staub, Best. des metallischen Zinks (Minor, W.) 607. — Wertbest. (Klemp, G.) 271.
Zinn, Produktion auf d. Erde (Blömeke, C.) 680°. — Schädlichkeit bei Konservierung v. Nahrungsmitteln (Kayser, R.) 828. — Trennung v. Antimon (Warren, H. N.) 927.
— chlorid, elektrische u. chemische Eigenschaften (Coldridge, W.) 33.
— erz, rezentes (Meunier, St.) 323.
— erze, Lötrohrprüfung (Hoffmann, H. O.) 794. — Prüfung auf trockenem Wege (Hoffmann, H. O.) 676. — Verhüttung (Gmehling, A.) 368°.
Zinnphosphate (Ouvrard, L.) 423.
Zinnober, künstl. Darst. (Weinschenk, E.) 406.
Zirkon (Brögger, W. C.) 413; (Genth, F. A.) 463; (Liebetrau, E.) 601. — Reduktion durch Mg (Winkler, C.) 644. — Ursprung (Lacroix, A.) 714.
Zucker, Best. (Boyer) 1033; im Blute (Secgen, J.) 478; (Schenck, F.) 794; v. Aschenbestandteilen durch Benzoës. (Boyer, E.) 474; nach Clerget (Hammerschmidt, R.) 276; mit d. Fehling'schen Lsg. (Baumann, J.) 854; in frischen u. ausgelaugten Rübenschnitten (Herles, F.) 288°; in d. Melasse (Courtonne, H.) 277. 857. — Fälschung (Coster, Hoorn u. Mazure) 635. — gefärbter (Cassal, Ch. E.) 479. — aus Kleie (Steiger, E., Schulze, E. u. Auer-Schollenberger, R.) 360. — Raffinerie (Flourens, G.) 360. — aus d. Zeit d. Einführung d. Rübenzuckerindustrie (Stift, A.) 568°.
— art, linksdrehende, im Harn (Külz, E.) 451.
— arten, Best. m. Kupferkaliumcarbonatlsg. (Ost, H.) 1024. — kohlenstoffreichere, aus d. Mannose (Fischer, E. und Pafsmore, F.) 430. — aus Rhamnose (Fischer, E. u. Piloty, O.) 907. — thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 295. 867.
— artige Substanzen in den Pilzen (Bourquelot, E.) 908.
— fabrikation (Horsin-Déon, P.) 536°. — einheitliche Untersuchungsmethoden (Strohmer, F.) 614.
— gruppe, einige Säuren (Fischer, E.) 648. — Synthesen (Fischer, E.) 430.
— industrie, Anwend. d. schwefligen Säure (Battut, L.) 801. — in Österreich (Strohmer, F.) 568°.
— lösungen, alkoholische, Einw. d. Bleiessigs (Claassen, H.) 29. — Best. des spez. Gew. (Scheibler, C.) 890. — Klärung durch Bleinitrat (Herles, J.) 219.
— säfte, Zurückgehen d. Alkalität (Baumann, J.) 800.
— säure (Fischer, E.) 647.
— saft, Scheidung durch Fluor (Lefranc, A. u. L. u. Vivien, A.; Aulard, A.) 930.
— waren, Fälschung (Mansfeld, M.) 1015.
Zunyit (Brögger, W. C. und Bäckström) H.) 837.
Zustandsänderungen eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systemes (Riecke, E.) 865.
Zweifachdiphenylpropyloxamid (Freund, M. u. Remse, P.) 660.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. App. zur Darst. von Phosphorcalcium (L. Gattermann u. W. Hausknecht) 4.
2. u. 3. App. zur Best. des Nitratstickstoffs (F. Scheiding) 26.
4. Verbrennungsrohr für Bleichromat (R. de Roode) 77.
5. App. z. Best. d. Schwefels im Stahl (C. Reinhardt) 79.
6. Zuschmelzen v. Glasröhren unter Druck (A. Richardson) 129.
7. Gasentwicklungsapparat (H. W. Hillyer) 130.
8. Reagensflasche (Th. Swarts) 130.
9. Trockenschrank für konstante Temperatur (H. Greff) 130.
10. u. 11. Einw. des elektr. Lichtbogens auf gasförmige Körper (B. Lepsius) 131.
12. App. zur Best. der Salpetersäure im Trinkw. (E. Schmidt) 167.
13. App. zur Kohlensäurebest. (O. Pettersson) 169.
14. App. z. Pasteurisieren des Bleies (A. Regel) 190.
15. Filtriergestell (E. Sauer) 193.
16. Nutschfilter (F. Sauer) 193.
17. Konstantes Luftbad (H. Grimshaw) 194.
18. App. z. Reagieren in der Kälte (J. W. Brühl) 225.
19. u. 20. Extraktionsapp. (P. Böfsneck) 226.
21. Schalenhalter (P. Böfsneck) 226.
22. Probierfilter (P. Böfsneck) 226.
23. Schiefsofen (Courant u. Moscheles) 227.
25. Luftbad (D. Sidersky) 227.
26. App. zur Best. des Jods (W. Stortenbeker) 268.
27. Aktinometer (E. G. Ballard) 364.
28. Ventil für Spritzflaschen (D. H. Browne) 369.
29. Gasentwicklungsapp. (H. Wilde) 369.
30. Raoult's Ebullioskop (R. Lepsieau) 370.
31. Luftthermometer (K. Ulsch und Th. Ganzenmüller) 482.
32. Verschluſs für Einschmelzröhren (A. Pfungst) 482.
33. App. zu osmotischen Versuchen (W. Nernst) 484.
34. Thermoregulator für Wasserbäder (K. Ulsch) 683.
35. App. z. Gasanalyse (R. Namias) 721.
36. Flasche zum Aufbewahren v. H_2S-W. (J. Fiumi) 729.
37. Gasentwicklungsapp. für CO_2 u. H (H. Wilde) 729.
38. Neuer Bunsenbrenner (K. Meifsner) 730.
39 bis 41. App. z. manometrischen Best. von Gas- und Dampfdichten (F. C. G. Müller) 730 u. 731.
42. Best. d. Kohlenstoffes auf nassem Wege (J. Messinger) 774.
43. Absorption von H u. O in Wasser u. Alkohol (W. Timofejew) 777.
44. Heizschlange (F. Lüdtke) 897.
45. Azotometer z. Best. von N in Ammoniaksalzen (H. Hentschel) 897.
46. bis 48. Metallene Einschluſsröhren (H. Schiff) 898.
49. Spritzflasche (A. v. Kalecsinski) 899.
50. Apparat z. Analyse des Dynamits (F. Scheiding) 925.
51. App. z. Bestimm. d. Salpetersäure (K. Ulsch) 926.
52. App. für Gasanalyse (W. E. Adeney) 985.
53. App. zum Filtrieren mit Papierbrei (A. Hucktenbroich) 986.
54 App. z. Sauerstoffentwicklung (A. Gawalowski) 987.
55. App. z. Vorlesungsversuch (S. Shaw) 987.
56. App. z. quantitativen Best. von Campher (F. Förster 1032.

NON-CIRCULATING BOOK

RETURN TO the circulation desk of any
University of California Library
or to the
NORTHERN REGIONAL LIBRARY FACILITY
Bldg. 400, Richmond Field Station
University of California
Richmond, CA 94804-4698

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
2-month loans may be renewed by calling
(510) 642-6753
1-year loans may be recharged by bringing books to NRLF
Renewals and recharges may be made 4 days prior to due date

DUE AS STAMPED BELOW

NOV 30 1994

20,000 (4/94)